

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

le grade de Docteur ès sciences physiques

par

Émile DANIEL

PREMIÈRE THÈSE : « Effet des impuretés sur la densité électronique dans les métaux. »

DEUXIÈME THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 16 juin 1959 devant la Commission d'examen

JURY:

MM. A. GUINIER	<i>Président</i>
P. AIGRAIN	} <i>Examineurs</i>
J. FRIEDEL	

JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM
12, Place Henri-Bergson — PARIS (VIII^e)

1961

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

le grade de Docteur ès sciences physiques

par

Émile DANIEL

PREMIÈRE THÈSE : « Effet des impuretés sur la densité électronique dans les métaux. »

DEUXIÈME THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 16 juin 1959 devant la Commission d'examen

JURY:

MM. A. GUINIER *Président*

P. AIGRAIN }
J. FRIEDEL } *Examineurs*

JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM

12, Place Henri-Bergson — PARIS (VIII^e)

1961



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	ZAMANSKY	T Mathématiques générales.
DE BROGLIE	T Théories physiques.	LENNUIER	T Physique (M. G. P.),
PRENANT	T Anatomie et Histol. comparées.	RIZET	Génétique.
PÉRÈS	T Mécanique des fluides et applications.	ROUTHIER	T Géologie appliquée.
BARBARÉ	T Géogr. physique et Géol. dynamique.	M ^{me} TONNELAT	T Relativité.
PLANTEFOL	T Botanique.	DIXMIER	T Mathématiques (M. P. C.).
GRASSÉ	T Évolution des êtres organisés.	SOUCHAY	T Chimie générale.
PRÉVOST	T Chimie organique.	AIGRAIN	T Électrotechnique générale.
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie.	BRUSSET	T Chimie minérale.
CHAUDRON	T Chimie appliquée.	M. LÉVY	T Physique théorique des hautes énergies.
WYART	T Chimie appliquée.	M ^{me} CHAIX	T Chimie biologique.
WYART	T Minéralogie.	M ^{me} HUREL-PY	T Biologie végétale (P. C. B.).
TEISSIER	T Zoologie.	PIAUX	T Chimie (M. P. C.).
MANGENOT	T Biologie végétale.	BRUN	T Mécanique expérimentale des fluides.
P. AUGER	T Physique quantique et Relativité.	LEDERER	T Chimie biologique.
MONNIER	T Physiologie générale.	M ^{me} DUBREIL	T Mathématiques.
PIVETEAU	T Paléontologie.	M ^{me} LELONG	T Mathématiques (E. N. S.).
ROCARD	T Physique (E. N. S.).	BELLAIR	T Géologie (S. P. C. N.).
H. CARTAN	T Mathématiques (E. N. S.).	COTTE	T Physique (Orsay).
LAFFITE	T Chimie générale.	DUBOIS J. E.	T Chimie organique.
FAYARD	T Géométrie supérieure.	LAMOTTE	T Zoologie (E. N. S.).
COULOMB	T Physique du Globe.	MICHEL André	T Chimie (S. P. C. N.).
M ^{lle} COUSIN	T Biologie animale (S. P. C. N.).	OLMER	T Énergétique générale.
CHRÉTIEN	T Chimie minérale.	ROUAULT	T Physique générale.
P. DRACH	T Zoologie.	GAUTHIER	T Mécanique appliquée.
KASTLER	T Physique (E. N. S.).	BARCHIEWITZ	T Chimie physique.
EPERUSSI	T Génétique.	BROSSEL	T Physique atomique.
WURMSER	T Biologie physico-chimique.	BUSER	T Physiologie comparée.
RIVIÈRE	T Géologie (S. P. C. N.) Orsay.	CAMUS	T Physiologie végétale (3 ^e cycle).
GAUTHIERET	T Biologie végétale (P. C. B.).	CASTANG	T Physique générale.
LUCAS	T Recherches physiques.	CURIEN	T Minéralogie et Cristallographie.
A. THOMAS	T Biologie cellulaire.	MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay).
ARNULF	T Optique appliquée.	NOIROT	T Évolution des êtres organisés.
M. MORAND	T Enseignement de Physique.	PANNETIER	T Chimie (S. P. C. N.).
SOLEILLET	T Physique (P. C. B.).	POSSOMPES	T Zoologie.
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.	PULLMANN	T Chimie théorique.
DANJON	T Astronomie.	TEILLAC	T Physique nucléaire et Radioactivité.
PETIT	T Biologie maritime.	TONNELAT	T Biologie physico-chimique.
QUENEY	T Météorologie et Dynamique atmosphérique.	VILLE	T Économétrie.
GALLIEN	T Embryologie.	WILLEMART	T Chimie (P. C. N.).
EICHHORN	T Biologie végétale (S. P. C. N.).	DODÉ	T Chimie (S. P. C. R.), Orsay.
DE CUGNAC	T Biologie végétale (S. P. G. N.).	FREYMANN	T Physique générale.
M ^{lle} CAUCHOIS	T Chimie physique.	GUINOCHE	T Biologie végétale (Orsay).
THELLIER	T Physique du Globe.	ROLLET	T Chimie (P. C. B.).
L'HÉRITIER	T Génétique.	M ^{lle} JOSIEN	T Chimie (P. C. B.).
GRIVET	T Radioélectricité.	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
PONCIN	T Mécanique générale.	ARNOULT	T Électronique.
DUBREIL	T Arithmétique et Théorie des nombres.	CHAPELLE	T Physique (M. P. C.), (Orsay).
QUELET	T Chimie organique.	DELANGÉ	T Mathématiques (Orsay).
CAGNIARD	T Géophysique appliquée.	DENY	T Mathématiques (M. G. P.).
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides.
CUVILLIER	T Micropaléontologie.	LUCAS G.	T Géologie.
JUNG	T Pétrographie.	ALLARD	T Chimie physique.
TRILLAT	T Microscopie et Diffraction électronique.	BERTHELOT	T Physique nucléaire et radioactivité.
WIEMANN	T Chimie organique et structurale.	BRICARD	T Météorologie et Physique de l'atmosphère.
JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste.	M ^{re} ALBE-FESSARD	T Psychophysiologie.
VASSY	T Physique de l'Atmosphère.	FRIEDEL	T Physique des solides.
DESTOURCHES	T Théories physiques.	M. JULIA	T Étude des molécules organiques complexes.
PRUVOST	T Géologie.	LENDER	T Biologie animale (S. P. C. N.) (Orsay).
AMIEL	T Chimie générale.	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements.
HOCART	T Minéralogie.	M ^{lle} QUINTIN	T Électrochimie.
J. P. MATHIEU	T Physique (Orsay).	MONOD	T Chimie du Métabolisme.
COUTEAUX	T Biologie animale (P. C. B.).	BENOIT	T Physiologie animale.
MAY	T Zoologie (Orsay).	DE POSSEL	T Analyse numérique.
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie.	CHARLOT	T Chimie analytique.
FELDMANN	T Biologie végétale marine.	HAISSINSKY	T Radiochimie.
GUINIER	T Physique des Solides.	LEMÉE	T Physiologie B, M. P. V.
JOST	T Calcul des prob. et Physique mathématique.	GUÉRIN	T Chimie M. P. C.
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral.	CHATELET M.	T Chimie (S. P. C. N.).
CHOUARD	T Physiologie végétale.	JEAN	T Physique nucléaire et Radioactivité.
MALAVARD	T Aviation.	MATTLER	T Physique (S. P. C. N.).
BRELOT	T Calcul différentiel.	MICHEL (Louis)	T Physique théorique des hautes énergies.
NORMANT	T Synthèse organique.	RUMPF	T Chimie (P. C. B.).
BENARD	T Chimie minérale.	BERGERARD	T Zoologie (Orsay).
BUVAT	T Chimie minérale.	BERTIN	T Électronique.
BUVAT	T Botanique (E. N. S.).	BOUSSIÈRES	T Chimie de Radioéléments.
GÉLOSO	T Chimie (S. P. C. N.).	M ^{me} COUTURE	T Physique (P. C. B.).
SOULAIRAC	T Psychophysiologie.	ELLENBERGER	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
ULRICH	T Physiologie végétale.	FRANC	T Biologie animale.
MARÉCHAL	T Optique théorique et appliquée.	SCHNELL	T Botanique tropicale.
KIRRMANN	T Théories chimiques.	STOLKOWSKI	T Physiologie biologique (Orsay).
CHADEFAUD	T Botanique.	BAUDOUIN	T Biologie animale (P. C. B.).
DESTRIAU	T Physique M. P. C.).	BEAUMONT	T Biologie animale (S. P. C. N.).
M ^{lle} LE BRETON	T Physiologie générale.	BLAMONT	T Géophysique ionosphère.
SALEM	T Mathématiques générales.	BOURREAU	T Biologie végétale S. P. C. N. (Orsay).
LELONG	T Mathématiques générales.	CURIE D.	T Physique (M. G. P.).
DEVILLERS	T Anatomie et Histologie comparées.	DURAND-DELGA	T Géologie.
EHRESMANN	T Topologie algébrique.	FREON	T Chimie (P. C. B.).
FRANÇON	T Physique (S. P. C. N.).	HELLER	T Physiologie végétale.
GLANGEAUD	T Géographie physique et Géologie dynamique.	TORTRAT	T Calcul des Probabilités.
GODEMENT	T Mathématiques (M. G. P.).	CAILLEUX	T Géologie (S. P. C. N.).
PISOT	T Techniques mathématiques de la Physique.	MAGNAN	T Physique (M. P. C.).
ROCH E.	T Géologie.	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie
SCHATZMAN	T Astrophysique.		théorique et à la Physique nucléaire.
TERNIER	T Paléontologie stratigraphique.	M ^{lle} FOURCROY	T Biologie végétale (S. P. C. N.).

Secrétaire général : R. POULLAIN.

EFFET DES IMPURETÉS SUR LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE DANS LES MÉTAUX.

Par E. DANIEL,

Physique des Solides, 60, Bd St-Michel, Paris.

Résumé. — La première partie de cet article est consacrée à l'étude théorique des variations de densité électronique produites par un potentiel perturbateur central dans un gaz d'électrons libres. Elle met en évidence le fait que, même si la portée du potentiel est courte, les variations de densité peuvent permettre des interactions à distance assez grande dans un métal, car leur amplitude décroît seulement comme l'inverse du carré de la distance au centre diffuseur. La charge d'écran est presque toute concentrée dans la région où le potentiel est notable ; à l'extérieur de cette région, les variations locales de densité peuvent être importantes même si leur intégrale dans l'espace est petite. On justifie enfin, en dégagant sa signification, l'emploi d'un potentiel en puits carré pour représenter un atome dissous dans un métal, sous réserve de satisfaire à la règle des déphasages.

Ces résultats sont appliqués dans la seconde partie pour expliquer les variations du déplacement de Knight de la matrice dans un alliage dilué. La théorie développée rend compte de façon quantitative de la proportionnalité de ces variations aux concentrations d'alliage, ainsi que de l'élargissement des raies de résonance.

Dans la troisième partie, on applique aux atomes dissous eux-mêmes la théorie développée précédemment. On étudie d'abord l'effet d'écran sur le déplacement de Knight du soluté dans un alliage. On montre ensuite que l'effet d'écran des électrons de conductibilité explique l'uniformité approximative des temps de vie du positon dans les métaux sans qu'un positronium se forme. L'importance de l'effet d'écran dans les corrélations angulaires des photons est soulignée. Un calcul analogue est effectué de ce qu'on peut appeler le déplacement de Knight d'un méson μ dans un métal. Enfin on étudie l'importance de l'effet d'écran sur les spectres X mous des métaux.

PREMIÈRE PARTIE

PERTURBATION D'UN GAZ D'ÉLECTRONS PAR UN POTENTIEL A SYMÉTRIE SPHÉRIQUE

1. Introduction. — Les phénomènes que nous étudions dans la suite sont caractérisés par la situation physique suivante : dans un métal A , on a introduit soit des particules chargées ponctuelles (positon, muon, trou positif dans une couche couche interne), soit des atomes d'un autre métal B qui forme avec A un alliage de substitution. Que ce soit une particule ou un atome B dissous, l'impureté introduite perturbe la structure électronique du métal A . Nous nous proposons de dégager certains aspects de cette perturbation qui sont essentiels pour l'interprétation de diverses expériences : déplacement de Knight dans les alliages, annihilation du positon dans les métaux, etc... A cet effet, nous commençons par schématiser la situation à l'extrême de la façon suivante : nous assimilons les électrons de conductibilité du métal A à un gaz d'électrons libres pour lequel l'impureté joue le rôle d'un potentiel diffuseur. Nous supposons que ce potentiel a la symétrie sphérique et nous étudions les variations de densité qu'il crée dans le gaz d'électrons. Nous rappelons d'abord brièvement la méthode de Thomas-Fermi linéarisée pour montrer qu'elle est insuffisante, puis nous exposons plus en détail une solution meilleure basée sur la méthode des ondes partielles ; enfin, nous terminons cette première partie en indiquant les raisons qui peuvent déterminer le choix d'un potentiel simple selon le problème particulier considéré.

2. Méthode de Thomas-Fermi linéarisée [1], [2], [3]. — Nous supposons que le potentiel perturbateur $V_P(r)$ ne dépend que de la distance r au centre O de l'impureté. En son absence, et si on néglige les corrélations, la densité du gaz d'électrons est uniforme. Compte tenu des deux directions possibles du spin de chaque électron, la densité des états quantifiés du gaz non perturbé est [4] : $g(E) = k/\pi^2$ par unité de volume et unité d'énergie ⁽¹⁾ pour les électrons d'énergie comprise dans l'intervalle $(E, E + dE)$, avec $E = \frac{1}{2} k^2$. Soit $E_F = \frac{1}{2} k_F^2$ l'énergie de Fermi du gaz non perturbé ; sa densité par unité de volume vaut :

$$q(E_F) = \int_0^{k_F} g(E) dE = \int_0^{k_F} \frac{k^2}{\pi^2} dk = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (1)$$

Dans l'approximation de Thomas-Fermi, on admet que si V_P varie peu sur une distance comparable à la longueur d'onde des électrons au niveau de Fermi, la densité électronique vaut, à la distance r dans le gaz perturbé :

$$q'(E_F', r) = q[E_F' - V(r)]$$

E_F' désignant le niveau de Fermi du gaz perturbé. On suppose qu'un fond continu de charge positive

⁽¹⁾ Sauf indication du contraire, nous utilisons dans tout le texte les unités atomiques (U. A.) de Hartree : charge de l'électron : $|e| = 1$; masse de l'électron au repos : $m = 1$; constante de Planck réduite : $\hbar = 1$.

En particulier, l'unité de longueur est égale au rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène : $a_0 = 0,529.10^{-8}$ cm ; l'unité d'énergie vaut deux fois l'énergie d'ionisation de l'hydrogène, soit 27,2 eV.

de densité uniforme $q(E_F)$ assure la neutralité électrique du système pris dans son ensemble. L'équation de Poisson à laquelle satisfait le potentiel V_P s'écrit :

$$\Delta V_P = -4\pi[q(E_F) - V_P] \quad (2)$$

où Δ est l'opérateur laplacien.

Pour les valeurs de r telles que V_P soit petit devant E_F , on obtient, en développant le second membre de l'équation (2) au premier ordre en V_P :

$$\Delta V_P = \lambda^2(V_P - \delta E_F) \quad (3)$$

avec :

$$\delta E_F = E_F' - E_F \quad \text{et} \quad \lambda^2 = 4\pi \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_{E=E_F} = \frac{4k_F}{\pi}$$

Appliquons ceci au cas où le potentiel V_P est dû à l'introduction d'une charge ponctuelle Z en 0. Les électrons du gaz se réarrangent autour de cette charge de façon à lui faire écran à grande distance. Les seules solutions acceptables de l'équation (3) sont celles qui s'annulent à l'infini.

Elles sont de la forme :

$$V_P = \text{const.} \times \frac{e^{-\lambda r}}{r}, \quad \text{avec} \quad \delta E_F = 0 \quad (4)$$

indiquant que le niveau de Fermi du gaz reste inchangé. Au voisinage de l'origine, les hypothèses de l'approximation de Thomas-Fermi ne sont plus vérifiées ; l'écran y devient négligeable et V_P tend vers $-Z/r$. Tenant compte de la forme (4) de la solution à grande distance, on prend :

$$V_P = -\frac{Z}{r} e^{-\lambda r} \quad (5)$$

dans tout l'espace. L'équation (2) donne alors pour accroissement de la densité de charge électrique par unité de volume, à la distance r de 0, la valeur :

$$\delta q(r) = \frac{\lambda^2}{4\pi} \frac{Z}{r} e^{-\lambda r} = \frac{k_F}{\pi^2} \frac{Z}{r} e^{-\lambda r} \quad (6)$$

En intégrant dans tout l'espace, on vérifie que la charge d'écran totale $\int \delta q \, dv$ est bien égale à Z .

La formule (6) donne une intensité infinie à l'origine, même pour les électrons d'énergies comprises dans un intervalle $E, E + dE$ très étroit. Ceci est en contradiction avec les mesures du déplacement de Knight de la résonance nucléaire [5] et celles du temps de vie du positon dans les métaux [6], [7]. De plus, d'après cette formule, l'excès de densité électronique décroît exponentiellement avec la distance au point 0, en gardant un signe constant, celui de Z . Avec Z positif et égal à la différence de valence entre l'argent d'une part, et le cadmium, l'indium, l'étain ou l'antimoine, d'autre part, on obtient un résultat du signe contraire à celui qui convient pour expliquer les variations observées du

déplacement de Knight de l'argent quand on y dissout l'un de ces métaux.

En résumé, la méthode de Thomas-Fermi ne donne qu'une image assez grossière de la polarisation d'un gaz d'électrons par un centre chargé. Elle fournit, au moyen du paramètre λ , un ordre de grandeur du rayon de l'écran électronique : quelques unités atomiques. Inutilisable au voisinage du centre, elle ne révèle pas les détails de la variation de densité électronique avec la distance.

3. Méthode des ondes partielles. — Pour faire mieux que l'approximation de Thomas-Fermi, il devient nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger pour le potentiel perturbateur. Ceci se fait avantageusement par la méthode des ondes partielles quand le potentiel a la symétrie sphérique. Nous obtiendrons ainsi une densité électronique finie en tout point et, en particulier à l'origine, et des variations locales de densité s'étendant bien au delà du potentiel pour les électrons d'un petit intervalle d'énergie.

Considérons un gaz d'électrons libres dont nous négligeons les corrélations. Au point de rayon vecteur $\mathbf{r}$, la fonction d'onde $\psi_{\mathbf{k}}^0$ d'un électron d'énergie $E = \frac{1}{2} k^2$ et d'impulsion $\mathbf{k}$, normalisée dans un grand volume V , s'écrit :

$$\psi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (7)$$

Introduisons dans ce gaz un potentiel perturbateur $V_P(r)$ à symétrie sphérique autour de l'origine et nul pour $r > a$, le rayon a étant, pour fixer les idées, de l'ordre de quelques unités atomiques, comme le suggèrent les résultats de la méthode de Thomas-Fermi.

Nous allons montrer que la diffusion des électrons par ce potentiel crée, même à grande distance, des fluctuations dans la densité du gaz d'électrons.

Soit :

$$\psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} [e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \psi_{\mathbf{k}}^d] \quad (8)$$

la fonction d'onde d'un électron d'impulsion $\mathbf{k}$ diffusé par le potentiel V_P . Cette fonction a la même amplitude que $\psi_{\mathbf{k}}^0$ à grande distance ; en vertu du théorème de von Laue [8], nous conservons la même densité d'états $g = k/\pi^2$ par unité de volume et unité d'énergie que dans le gaz non perturbé. Dans l'espace réciproque, ceci correspond à une densité d'états ϖ par unité de volume telle que :

$$\varpi \cdot 4\pi k^2 dk = g dE = k^2 dk / \pi^2 ; \quad \text{soit} : \quad \varpi = 1/4\pi^3$$

En l'absence du potentiel V_P , la densité au point $\mathbf{r}$ des électrons d'énergie comprise entre E et $E + dE$ était :

$$\rho(E) dE = V \frac{1}{4\pi^3} k^2 dk \int_0^{4\pi} \psi_{\mathbf{k}}^{0*} \psi_{\mathbf{k}}^0 d\Omega = g dE$$

($d\Omega$ est l'élément d'angle solide dans l'espace réciproque). En présence de V_P , elle est devenue :

$$\begin{aligned} [\rho(E) + \delta\rho(E, \mathbf{r})] dE &= V \frac{k^2 dk}{4\pi^3} \int_0^{4\pi} \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d\Omega \\ &= V \frac{g dE}{4\pi} \int_0^{4\pi} \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d\Omega. \end{aligned}$$

L'introduction du potentiel V_P produit donc au point $\mathbf{r}$ une variation relative de densité des électrons d'énergie E égale à :

$$\frac{\delta\rho(E, \mathbf{r})}{\rho(E)} = \frac{V}{4\pi} \int_0^{4\pi} [\psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} - \psi_{\mathbf{k}}^{0*} \psi_{\mathbf{k}}^0] d\Omega. \quad (9)$$

La symétrie du potentiel V_P nous permet d'analyser les fonctions d'ondes (7) et (8) en composantes sphériques. Soit θ l'angle des vecteurs $\mathbf{k}$ et $\mathbf{r}$. Pour $r > a$, on a [9] :

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} &= \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{2(2l+1)} j_l(kr) P_l(\cos \theta) \\ e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \psi_{\mathbf{k}}^d &= \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{2(2l+1)} e^{i\eta_l} f_l(kr) P_l(\cos \theta) \end{aligned} \quad (10)$$

avec :

$$f_l(kr) = j_l(kr) \cos \eta_l - n_l(kr) \sin \eta_l.$$

Dans ces formules, j_l et n_l sont respectivement les fonctions sphériques de Bessel et de Neumann d'ordre entier l , P_l le polynôme de Legendre normé d'ordre l et η_l le déphasage introduit par le potentiel V_P dans la $l^{\text{ème}}$ composante sphérique de la fonction d'onde.

En portant les développements (10) dans l'égalité (9), il vient, après intégration sur toutes les directions de $\mathbf{k}$:

$$\begin{aligned} \frac{\delta\rho(E, r)}{\rho(E)} &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \\ &\quad \{ [n_l^2(kr) - j_l^2(kr)] \sin^2 \eta_l - j_l(kr) n_l(kr) \sin 2\eta_l \}. \end{aligned} \quad (11)$$

Quand r croît, cette expression prend des valeurs alternativement positives et négatives. Pour les grandes valeurs de r , l'amplitude de ses oscillations décroît comme $1/r^2$; on s'en rend compte clairement sur la forme asymptotique [3] :

$$\frac{\delta\rho(E, r)}{\rho} \rightarrow \sum_l (-1)^l (2l+1) \sin \eta_l \frac{\sin(2kr + \eta_l)}{(kr)^2}$$

quand $r \rightarrow \infty$.

Quand on connaît les déphasages η_l en fonction de k , on peut calculer, à l'aide de la relation (11), la quantité Q de charge d'écran qui se trouve à l'extérieur de la sphère de rayon a :

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^{E_F} dE \int_{r>a} \delta\rho(E, r) dv \\ &= \frac{4}{\pi} \sum_l \left\{ (2l+1) \int_0^{k_F} k^2 dk \int_a^\infty \{ [n_l^2(kr) - j_l^2(kr)] \right. \\ &\quad \left. \sin^2 \eta_l(k) - j_l(kr) n_l(kr) \sin 2\eta_l(k) \} r^2 dr \right. \\ &= \frac{1}{\pi^2} \sum_l \int_0^{k_F} \frac{dk}{k} [\alpha_l(ka) \sin^2 \eta_l + \beta_l(ka) \sin 2\eta_l] \end{aligned} \quad (12)$$

avec [10]

$$\begin{aligned} \alpha_0(x) &= 4\pi \int_x^\infty [n_0^2(u) - j_0^2(u)] u^2 du \\ &= -2\pi \sin 2x \\ \beta_0(x) &= -4\pi \int_x^\infty j_0(u) n_0(u) u^2 du = \pi \cos 2x \\ \alpha_l(x) &= 4\pi(2l+1) \int_x^\infty [n_l^2(u) - j_l^2(u)] u^2 du \\ &= 2\pi(2l+1) x^3 [j_l^2(x) - n_l^2(x) \\ &\quad - j_{l-1}(x) j_{l+1}(x) + n_{l-1}(x) n_{l+1}(x)] \\ \beta_l(x) &= -4\pi(2l+1) \int_x^\infty j_l(u) n_l(u) u^2 du \\ &= 2\pi(2l+1) x^3 \left\{ j_l(x) n_l(x) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} [j_{l-1}(x) n_{l+1}(x) + j_{l+1}(x) n_{l-1}(x)] \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

pour $l > 0$

Nous allons montrer sur un exemple que les variations locales de densité dans le gaz d'électrons peuvent être importantes bien que la charge d'écran soit presque entièrement localisée dans la sphère d'impureté, c'est-à-dire bien que la charge Q extérieure à cette sphère soit très petite.

4. Distribution de charge dans le cas d'un puits carré de potentiel. — Nous montrerons au paragraphe suivant que la perturbation produite dans un métal par une impureté de substitution peut être représentée avec une bonne approximation par un puits de potentiel de rayon et de profondeur convenablement choisis. Puisque cette étude nous servira par la suite, nous en profitons pour illustrer les résultats du paragraphe précédent sur l'exemple simple où V_P est un puits de potentiel de rayon a

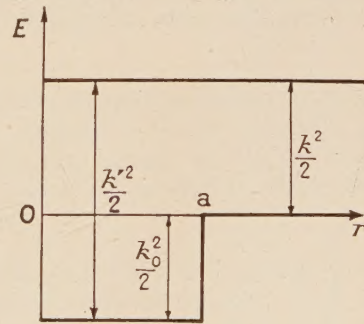


FIG. 1. — Potentiel en puits carré.

et de profondeur $k_0^2/2$ (fig. 1). Nous traiterons plus loin, à propos de l'annihilation du positon, le cas du potentiel coulombien avec écran.

Les déphasages se calculent aisément sur ce modèle [11]. En posant : $k_0^2 + k^2 = k'^2$, leurs tangentes s'expriment au moyen des fonctions de

Bessel et de Neumann sphériques par les formules :

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{tg} \eta_0 &= \frac{ka j_1(ka) - \beta_0 j_0(ka)}{ka n_1(ka) - \beta_0 n_0(ka)} \\ \text{avec : } \beta_0 &= k'a \frac{j_1(k'a)}{j_0(k'a)}, \\ \operatorname{tg} \eta_l &= \frac{ka j_{l+1}(ka) - \beta_l j_l(ka)}{ka n_{l+1}(ka) - \beta_l n_l(ka)} \\ \text{avec : } \beta_l &= k'a \frac{j_{l+1}(k'a)}{j_l(k'a)} \text{ pour } l > 0. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

La figure 2 représente les déphasages que nous avons calculés de cette façon pour le puits de potentiel caractérisé par : $k_0 a = 1,4$ et $k_F a = 2$, avec

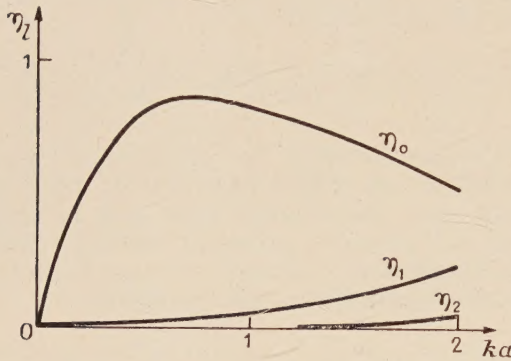


FIG. 2. — Déphasages introduits par le potentiel en puits carré caractérisé par $k_0 a = 1,4$.

$k_F = 0,64$. Au delà de $l = 2$, les déphasages sont négligeables. Ce puits déplace une charge d'écran d'environ 0,9 U. A. ; il n'introduit pas d'état lié. Nous verrons au chapitre suivant qu'il correspond approximativement, compte tenu de l'effet de taille, à un atome de cadmium dissous dans l'argent. La figure 3 montre que la charge d'écran ne déborde pratiquement pas du puits car l'aire totale comprise sous la courbe jusqu'au

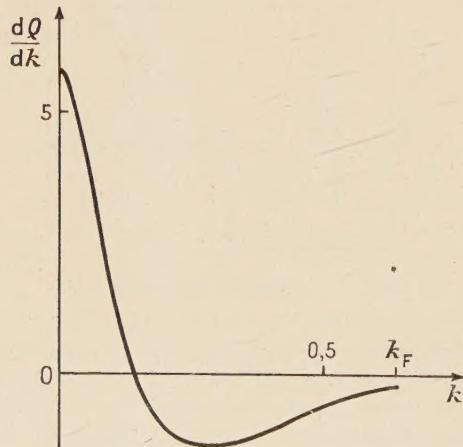


FIG. 3. — Répartition de la charge d'écran Q extérieure au puits de potentiel.

niveau de Fermi est nulle à la précision des calculs soit à deux ou trois centièmes d'unités de charge près.

A l'intérieur du puits, c'est-à-dire pour $r < a$, chaque fonction f_l de la formule (10) est remplacée par $A_l j_l(k'r)$. Les constantes A_e sont déterminées par les conditions aux limites sur la sphère $r = a$:

$$A_l j_l(k'a) = f_l(ka). \quad (15)$$

Les déphasages autres que η_0 , η_1 et η_2 étant pratiquement nuls, on a, à l'intérieur de cette sphère :

$$\frac{\delta\rho(E, r)}{\rho(E)} = \sum_{l=0,1,2} (2l+1) A_l^2 j_l^2(k'r) - 1. \quad (16)$$

La figure 4 montre comment $\delta\rho/\rho$ varie en fonction de r au niveau de Fermi. La densité de l'écran à l'origine est finie, contrairement à ce que donnait la méthode de Thomas-Fermi. Pour $k_F r = 3,5$, ce qui correspond sensiblement à la distance entre noyaux voisins dans l'argent, on observe une diminution de la densité des électrons au niveau de Fermi. Nous verrons que ceci explique la diminution du déplacement de Knight de l'argent quand on y dissout du cadmium.

Les électrons contribuent à la formation de l'écran dans un rapport variable suivant leur éner-

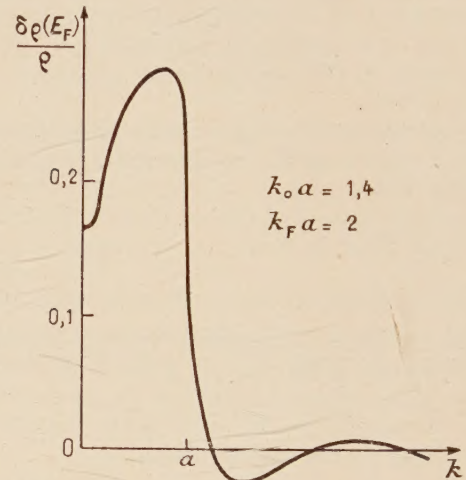


FIG. 4. — Variation relative de densité électronique au niveau de Fermi.

gie et la distance au centre diffuseur. A l'origine, seules les composantes sphériques de type s ont une amplitude non nulle ; l'égalité (16) s'y réduit simplement à :

$$\frac{\delta\rho(E, 0)}{\rho(E)} = A_0^2(k') - 1.$$

Les équations (14) et les identités :

$$j_0(x) = \sin x/x \quad n_0(x) = -\cos x/x$$

permettent de lui donner la forme simple suivante :

$$\frac{\delta\rho(E, 0)}{\rho(E)} = \frac{1}{1 - \left(\frac{k_0 a}{k'a}\right)^2 \sin^2 k'a} - 1. \quad (17)$$

La figure 5 représente les variations de $\delta\rho/\rho$ à l'origine en fonction de k . On constate que les électrons de faible énergie contribuent à former l'écran d'une façon relativement très forte par rapport à ceux qui sont proches du niveau de Fermi. En ce qui concerne les contributions absolues, les proportions sont modifiées du fait que la densité des états par unité de k :

$$g \frac{dE}{dk} = \frac{k^2}{\pi^2}$$

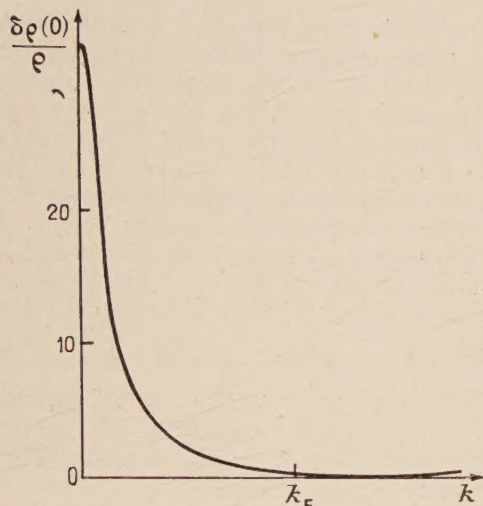


FIG. 5. — Accroissement relatif de densité au centre du puits carré.

$l > 0$ ne commencent à devenir importants qu'au voisinage du niveau de Fermi, comme le montre la figure 2.

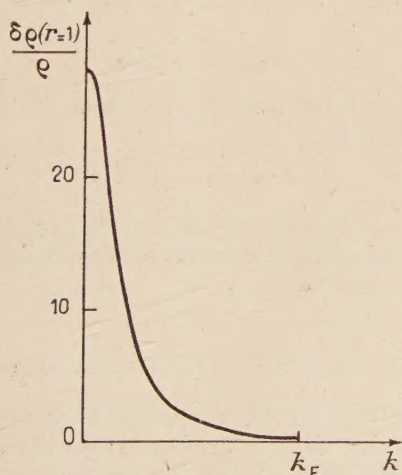


FIG. 6. — Variation relative de densité, en un point intérieur au puits, près du centre ($r = 1$).

croît de zéro pour les électrons d'énergie nulle à $2E_F/\pi^2$ au niveau de Fermi. La figure 6 montre qu'à une distance du centre égale à une unité ato-

mique la situation est très voisine de ce qu'elle est à l'origine. Ceci tient à deux faits : d'une part les composantes s des fonctions d'onde varient très peu pour les petites valeurs de r , puisqu'elles ont la forme $\frac{\sin k'r}{r}$; d'autre part les déphasages d'ordre

En un point extérieur à la sphère du rayon a , l'étude de la structure de l'écran se fait au moyen de la formule (11) dans laquelle on fait varier k en maintenant r constant ; dans cette formule, les déphasages dépendent de k comme l'indique la figure 2. La figure 7 montre ce que l'on obtient à la distance r définie par $k_F r = 3,5$. Les électrons de faible énergie sont attirés par le puits de potentiel ($\delta\rho/\rho > 0$), tandis qu'on observe une légère

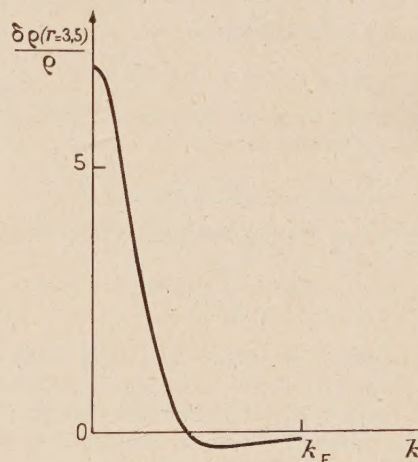


FIG. 7. — Variation relative de densité en un point extérieur au puits ($r = 3,5$).

répulsion ($\delta\rho/\rho < 0$) des électrons d'énergie voisine du niveau de Fermi. Ce dernier résultat traduit directement la diminution de densité des électrons au niveau de Fermi à cette distance, que montre la figure 4.

5. Choix du potentiel diffuseur. — Les servitudes du calcul obligent à choisir pour V_P la forme de potentiel la plus simple qui satisfasse aux conditions physiques du problème particulier que l'on veut traiter.

A) CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES. — Supposons que les électrons de conductibilité du métal A pur se comportent comme des électrons libres dont la fonction d'onde soit simplement modulée par celle du bas de la bande de conductibilité. Autrement dit admettons que la surface de Fermi soit sphérique et que la masse effective des électrons soit égale à leur masse normale. Dans ces conditions, la fonction de Bloch d'un électron d'énergie

$$E = E_A + \frac{1}{2} k^2$$

dans le métal A s'écrit :

$$\Psi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_A(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (18)$$

La fonction $u_A(\mathbf{r})$ a la périodicité du réseau cristallin du métal A ; elle est solution de l'équation de Schrödinger :

$$\Delta u_A + 2(E_A - V_A) u_A = 0 \quad (19)$$

pour le potentiel du réseau V_A et l'énergie E_A d'un électron au bas de la bande de conductibilité dans le métal A . La normalisation de Ψ_A dans le volume V du métal implique que u_A soit normalisée dans l'unité de volume.

Si on pose :

$$\Psi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_A(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}),$$

l'équation de Schrödinger :

$$\Delta \Psi_A + 2(E - V_A) \Psi_A = 0$$

montre, compte tenu de l'équation (19) pour u_A , que $\psi_{\mathbf{k}}^0$ doit satisfaire à :

$$u_A[\Delta \psi_{\mathbf{k}}^0 + k^2 \psi_{\mathbf{k}}^0] + 2\Delta u_A \cdot \Delta \psi_{\mathbf{k}}^0 = 0. \quad (20)$$

Prendre pour Ψ_A la fonction (18), c'est-à-dire

$$\psi_{\mathbf{k}}^0 = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

revient à négliger le terme $\Delta u_A \cdot \Delta \psi_{\mathbf{k}}^0$ dans l'équation (20). Nous discutons cette approximation dans l'annexe I ; elle se justifie dans une certaine mesure car, dans les métaux purs, les fonctions d'ondes de bas de bande ne présentent d'oscillations que dans un volume limité autour des noyaux, tandis qu'elles sont très constantes au delà, en raison des conditions imposées à la surface des polyèdres atomiques par la périodicité du réseau [1], [12]. De plus, l'amplitude de la fonction de bas de bande, dans la région où elle est pratiquement constante, ne diffère pas beaucoup de celle qu'aurait un électron libre uniformément réparti dans le volume atomique. Ces remarques vont nous guider dans la détermination du potentiel diffuseur.

B) CAS D'UNE IMPURETÉ DE SUBSTITUTION. — Considérons un premier type de problème, celui où l'on étudie les modifications de densité électronique produites dans un métal A monovalent dont on a remplacé un atome par un atome de métal B de valence $Z + 1$.

On sait que, dans un alliage AB à faible concentration de métal B , l'écran électronique est très concentré autour des atomes B dissous et ne s'étend guère au delà des polyèdres atomiques correspondants [1], [2]. Le calcul de la quantité Q au paragraphe précédent le montre d'ailleurs sur un modèle particulièrement simple. La forme de la fonction de bas de bande dans la matrice n'est donc pas beaucoup modifiée par la présence du soluté.

Considérons alors un réseau analogue à celui de la matrice, mais dont le potentiel périodique serait engendré par la répétition de celui que subissent les électrons de conductibilité de l'alliage dans le polyèdre atomique de l'atome B dissous. Dans ce potentiel périodique V_B , un électron aurait, au bas de la bande de conductibilité, l'énergie E_B et la fonction périodique u_B solution de l'équation de Schrödinger correspondante :

$$\Delta u_B + 2(E_B - V_B) u_B = 0. \quad (21)$$

Les conditions aux limites imposées par la périodicité du réseau obligent la fonction u_B à avoir un gradient nul sur la surface du polyèdre atomique. Comme u_A dans la matrice, elle est donc assez constante dans la majeure partie du volume atomique de B ; ses oscillations ne deviennent importantes qu'au voisinage immédiat du noyau B .

Considérons maintenant l'alliage formé d'un atome B dissous dans la matrice A . On sait qu'à dilution infinie le niveau de Fermi de l'alliage reste celui du métal A pur [2]. Soit Ψ la fonction d'onde d'un électron d'énergie $E = E_A + \frac{1}{2}k^2$ dans

l'alliage. Suivant la méthode de Wigner-Seitz, remplaçons le polyèdre atomique de l'atome B dissous par une sphère de même volume. Soit a le rayon de cette sphère. Posons :

$$\Psi = u_A \psi_{\mathbf{k}} \quad \text{pour } r > a, \quad (22)$$

l'origine des coordonnées étant prise au noyau B . D'après ce que nous avons dit plus haut, le potentiel perturbateur dû à l'atome B est pratiquement nul pour $r > a$. Par conséquent, dans les conditions de validité de l'expression (18), la fonction $\psi_{\mathbf{k}}$ satisfait à l'équation de Schrodinger pour les électrons libres :

$$\Delta \psi_{\mathbf{k}} + k^2 \psi_{\mathbf{k}} = 0 \quad \text{pour } r > a. \quad (23)$$

Posons maintenant, à l'intérieur de la sphère atomique de B :

$$\Psi = u_B \psi_{\mathbf{k}} \quad (r < a). \quad (24)$$

La fonction u_B étant solution de l'équation (21), nous trouvons que dans cette sphère $\psi_{\mathbf{k}}$ doit vérifier l'équation suivante :

$$u_B \{ \Delta \psi_{\mathbf{k}} + [k^2 + 2(E_A - E_B)] \psi_{\mathbf{k}} \} + 2\Delta \psi_{\mathbf{k}} \cdot \Delta u_B = 0. \quad (25)$$

Ce que nous avons vu précédemment au sujet des fonctions de bas de bande des métaux purs indique que ∇u_B est pratiquement nul quand la distance r au noyau dépasse une unité atomique environ. Dans ce domaine, nous pouvons donc négliger le produit $\nabla \psi_{\mathbf{k}} \cdot \Delta u_B$ de l'équation (25) pourvu que la fonction $\psi_{\mathbf{k}}$ ne varie pas trop vite. Par contre, au voisinage immédiat du noyau B , où la composante s de $\psi_{\mathbf{k}}$ est la plus importante,

c'est le facteur $\nabla\psi_{\mathbf{k}}$ qui s'annule. En effet, pour les petites valeurs de r , l'équation (24) admet, si l'on néglige le produit $\nabla\psi_{\mathbf{k}}\nabla u_{\mathbf{B}}$, la solution :

$$\psi_{\mathbf{k}} \simeq \frac{\sin \sqrt{k^2 + 2(E_A - E_B)} \cdot r}{r},$$

régulière à l'origine et pour laquelle $\nabla\psi_{\mathbf{k}}(0) = 0$. Nous pouvons donc, avec une bonne approximation prendre pour $\psi_{\mathbf{k}}$ les solutions de l'équation :

$$\Delta\psi_{\mathbf{k}} + (k^2 + k_0^2)\psi_{\mathbf{k}} = 0 \quad \text{pour } r < a, \quad (26)$$

en posant :

$$2(E_A - E_B) = k_0^2.$$

Les équations (23) et (26) montrent que la fonction d'onde $\psi_{\mathbf{k}}$ est celle d'un électron libre d'énergie $\frac{1}{2}k^2$ et d'impulsion $\mathbf{k}$, diffusé par un puits de

potentiel de rayon a et de profondeur $\frac{1}{2}k_0^2$ (fig. 1).

Nous discutons cette approximation plus en détail dans l'annexe I.

Les fonctions d'onde u_A et u_B normalisées dans l'unité de volume n'ont pas, en général, strictement la même valeur pour $r = a$. La continuité de la fonction d'onde totale sur la sphère atomique :

$$u_A(a)\psi_{\mathbf{k}}(a+0) = u_B(a)\psi_{\mathbf{k}}(a-0)$$

entraîne alors une discontinuité de la fonction $\psi_{\mathbf{k}}$. La continuité en a de la dérivée de la fonction d'onde totale impose la même discontinuité pour les dérivées de $\psi_{\mathbf{k}}$ de part et d'autre de la surface de la sphère :

$$u_A(a)\left(\frac{d\psi_{\mathbf{k}}}{dr}\right)_{r=a+0} = u_B(a)\left(\frac{d\psi_{\mathbf{k}}}{dr}\right)_{r=a-0}$$

car :

$$\left(\frac{du_A}{dr}\right)_{r=a} = \left(\frac{du_B}{dr}\right)_{r=a} = 0.$$

Par conséquent, la dérivée logarithmique de $\psi_{\mathbf{k}}$ est continue en a . Dans ces conditions, les déphasages créés par le puits de potentiel dans les composantes sphériques de $\psi_{\mathbf{k}}$ sont les mêmes que pour une fonction d'onde d'électron libre de même énergie satisfaisant aux conditions habituelles de continuité pour $r = a$. La fonction $\psi_{\mathbf{k}}$ est simplement multipliée par le facteur $\frac{u_A(a)}{u_B(a)}$ pour $r < a$. Ce facteur étant très voisin de l'unité, nous ne tiendrons pas compte de cette petite correction.

La détermination précise de l'énergie de bas de bande E_A d'un métal est très difficile ; quant au calcul direct de E_B , il semble à peu près impossible. Cependant, on peut déterminer k_0 de la façon simple suivante. En effet, on sait que si l'atome B dissous dans le métal monovalent A a la valence $Z + 1$, les électrons de conductibilité de l'alliage

ainsi formé se polarisent autour de B de façon à faire écran à sa charge positive excédentaire Z .

Quand le puits de potentiel a la profondeur $\frac{1}{2}k_0^2$ convenable, les déphasages η_l qu'il introduit dans les composantes sphériques de la fonction d'onde d'un électron au niveau de Fermi satisfont à la condition de Friedel [2] :

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \eta_l(k_F). \quad (27)$$

Cette condition assure que la charge d'écran déplacée dans le gaz d'électrons par la perturbation est bien égale à Z , comme l'exige l'équilibre électrostatique du métal. En calculant les déphasages au niveau de Fermi à l'aide des formules (14), il est donc facile de déterminer k_0 par approximations successives.

Lorsque les métaux A et B ont des volumes atomiques différents, on peut en tenir compte suivant le procédé utilisé avec succès par Blatt pour calculer la résistivité résiduelle du cuivre ou de l'argent contenant de petites quantités d'atomes étrangers dissous [13]. La méthode de Blatt aboutit à remplacer dans la formule (27) la charge d'écran Z par une charge effective Z' plus grande ou plus petite que Z selon que l'atome B est plus petit ou plus gros qu'un atome A .

C) CAS D'UNE IMPURETÉ PONCTUELLE EN POSITION INTERSTITIELLE. — Dans le cas où l'on étudie la densité électronique sur une particule ponctuelle de charge positive (positon ou muon par exemple), introduite dans un métal, il semble raisonnable de prendre un potentiel coulombien avec écran de la forme :

$$V_P = \frac{Z}{r} e^{-\lambda r} \quad (28)$$

si Z est la charge de la particule. En effet, au voisinage de l'origine, où l'effet d'écran devient négligeable, ce potentiel se comporte correctement en Z/r . Aux distances plus grandes, il a la forme requise par l'approximation de Thomas-Fermi. Cependant, le paramètre d'écran λ doit être déterminé de façon que les déphasages au niveau de Fermi, calculés en résolvant l'équation de Schrödinger pour ce potentiel, vérifient la relation de Friedel (27).

Si on prend des fonctions d'ondes non perturbées de la forme (18), les fonctions d'ondes perturbées correspondantes s'écriront dans ce cas :

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_A \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

l'équation d'onde pour les fonctions $\psi_{\mathbf{k}}$ étant :

$$u_A \left[\Delta\psi_{\mathbf{k}} + \left(k^2 + \frac{2Z}{r} e^{-\lambda r}\right) \psi_{\mathbf{k}} \right] + 2\nabla u_A \cdot \nabla \psi_{\mathbf{k}} = 0. \quad (29)$$

Chaque fonction ψ_k peut être considérée comme la superposition d'une onde plane incidente et d'une ondelette diffusée, conformément à la formule (8), si on néglige le terme $\nabla u_A \nabla \psi_k^d$ dans le métal pur. Dans ces conditions, le terme $\Delta u_A \Delta \psi_k^d$ qui apparaît dans l'équation (29) est aussi négligeable. En effet, l'amplitude de l'ondelette diffusée ψ_k^d n'est importante que pour r inférieur à $1/\lambda$, c'est-à-dire de l'ordre de l'unité atomique, donc dans une région où ∇u_A est pratiquement nul. La raison en est que les particules chargées positivement sont repoussées par les noyaux ; elle est donc tendance à se localiser dans les régions interstitielles où les fonctions d'onde des électrons de conductibilité sont assez proches de celles d'électrons libres. Dans ces conditions, l'équation (29) pour ψ_k se réduit à celle de la diffusion d'électrons libres pour un potentiel coulombien avec écran :

$$\Delta \psi_k + \left(k^2 + \frac{2Z}{r} e^{-\lambda r} \right) \psi_k = 0. \quad (30)$$

6. Conclusion. — L'étude théorique qui précède nous a donné les résultats suivants :

1° La perturbation d'un gaz d'électrons libres par un potentiel central à portée, même très courte, produit dans le gaz des variations de densité d'allure oscillante en fonction de la distance au centre diffuseur. Pour les électrons d'un intervalle étroit d'énergie, l'amplitude de ces variations décroît seulement comme l'inverse du carré de la distance. Par conséquent, la perturbation des électrons de conductibilité d'un métal pourra se manifester à grande distance par des effets sensibles aux variations locales de densité.

2° La charge d'écran est presque toute concentrée dans le volume où le potentiel est important. À l'extérieur de celui-ci, l'intégrale des variations de charge est très petite ; mais les changements locaux de densité électronique peuvent ne pas être de moyenne nulle si on les considère seulement en des points particuliers, tels que les noyaux des atomes dans un cristal, comme c'est le cas en résonance nucléaire.

3° On pourra, avec une bonne approximation, traiter les électrons de conductibilité d'un métal comme des électrons libres en prenant un potentiel diffuseur de la forme (28) si la perturbation est produite par une impureté ponctuelle chargée positivement : positon, muon. S'il s'agit d'une impureté de substitution telle qu'un atome dissous, formant un alliage infiniment dilué, il sera meilleur d'introduire un puits de potentiel de rayon égal au rayon de l'atome dissous et de profondeur telle que la condition d'écran soit satisfaite.

Dans la deuxième partie de cet article et dans l'article suivant nous appliquons ces résultats au traitement de problèmes physiques réels.

DEUXIÈME PARTIE

DÉPLACEMENT DE KNIGHT DANS LES ALLIAGES

1. Introduction. — Dans un métal pur, la résonance magnétique nucléaire d'un isotope est déplacée vers les fréquences élevées par rapport à celle qu'on observe pour le même métal dans un sel [5] ⁽¹⁾. Le déplacement relatif de fréquence : $K = \Delta\nu/\nu$ est de l'ordre de 0,1 à 1 %. Il est dû au paramagnétisme de Pauli des électrons de conductibilité [15]. Au niveau de Fermi du métal, ces électrons s'orientent dans le champ magnétique statique H appliqué à l'échantillon ; l'interaction de contact de leurs moments magnétiques avec ceux des noyaux équivaut à un accroissement local ΔH du champ magnétique tel que :

$$K = \frac{\Delta H}{H} = \frac{8\pi}{3} \chi V < |\Psi_F(0)|^2 >. \quad (31)$$

Dans cette formule, χ désigne la susceptibilité paramagnétique de Pauli par unité de volume du métal ; on sait qu'elle est proportionnelle à la densité $g(E_F)$ des états au niveau de Fermi, par unité de volume et unité d'énergie [4] ; $< |\Psi_F(0)|^2 >$ est la valeur moyenne, par état, de la densité électronique au noyau pour les états d'un petit intervalle d'énergie à la surface de Fermi, les fonctions d'onde Ψ_F étant normalisées dans le volume V du métal.

Dans un alliage AB, la densité des états au niveau de Fermi varie avec la concentration. De même, les fonctions d'onde Ψ_F se modifient tant aux noyaux A qu'aux noyaux B. A eux seuls, ces deux effets doivent suffire à modifier les déplacements de Knight respectifs des noyaux A et B. Pourtant, les premières expériences faites sur des alliages semblaient indiquer que le déplacement de Knight de la matrice était peu sensible à la présence du soluté jusqu'à des concentrations pouvant dépasser 10 % [5], [16], [17]. Ces expériences n'étaient peut être pas assez précises pour révéler de petites variations systématiques du déplacement de Knight ; ces variations devaient être masquées par de forts élargissements quadrupolaires dans des alliages tels que Cu Zn, Cu Al, Al Cu, Al Mg et Al Zn dont les constituants portent des spins nucléaires 3/2 ou 5/2. De son côté, la résonance du soluté semblait aussi peu sensible à la concentration bien qu'elle eût lieu à une fréquence différente de celle du métal B pur.

L'absence de variation du déplacement de Knight de la matrice pouvait s'expliquer dans l'approximation de Thomas-Fermi étendue au cas d'une concentration non nulle d'atomes dissous [2],

⁽¹⁾ Récemment, Rowland a observé un effet Knight négatif sur le platine [14].

[18]. On peut d'ailleurs s'en rendre compte au moyen de la formule (6).

Cependant, les mesures systématiques de Drain sur les alliages argent-cadmium révèlent une diminution du déplacement de Knight de l'argent, linéaire en fonction de la concentration en cadmium [19]. De plus, le déplacement de Knight du cadmium dissous diminue lui aussi, suivant la même loi. La linéarité se conserve pratiquement dans tout le domaine de stabilité de la phase α (C. F. C.) à la température ordinaire, soit jusqu'à plus de 40 % de cadmium dissous. Ces résultats sont confirmés et étendus, en ce qui concerne l'argent, par les mesures de Rowland sur les alliages **Ag Au**, **Ag Cd**, **Ag In**, **Ag Sn** et **Ag Sb** [20]. Enfin, Bloembergen et Rimaï dans des alliages alcalins liquides [21], Oriani et Webb [22] dans **Na Hg** et **Na Au** observent également une variation du déplacement de Knight du solvant proportionnelle à la concentration tant que celle-ci reste assez faible.

La raie de résonance du solvant s'élargit considérablement dans les alliages, mais l'élargissement croît nettement moins vite que la concentration. Dans la série des alliages d'argent, la variation du déplacement de Knight et l'élargissement de la raie de l'argent augmentent quand on passe de l'or à l'antimoine, c'est-à-dire à mesure que la valence du soluté croît. L'intérêt de l'argent vient de ce que ses isotopes magnétiques ont un spin nucléaire 1/2, donc ne présentent pas de moment quadrupolaire.

Ces effets ne s'expliquent pas dans l'approximation de Thomas-Fermi. Ils sont beaucoup trop forts pour être due simplement à la distorsion de la matrice par des atomes dissous de volume différent. (Cf. annexe II.) Ils varient de façon trop régulière avec la concentration pour être attribués à des changements de caractère s-p des fonctions d'onde au voisinage d'une limite de zone de Brillouin [23]. Nous en proposons au contraire l'explication suivante : la variation du déplacement de Knight avec la concentration et l'élargissement de la résonance sont des conséquences des fluctuations de densité électroniques dues à la polarisation des électrons de conductibilité de l'alliage par les atomes dissous [24], [25].

Dans la première partie, nous avons montré l'existence de ces fluctuations dans un gaz d'électrons libres perturbé. Nous allons maintenant développer le calcul qui doit justifier notre interprétation. Nous commencerons par le cas d'un seul atome dissous dans un métal monovalent, puis nous passerons au cas réel d'une concentration faible mais non nulle de soluté. Après avoir calculé la variation du déplacement de Knight et l'élargissement des raies pour une solution solide, nous étendrons la théorie aux alliages liquides.

2. Effet d'un atome dissous sur la résonance nucléaire de la matrice. — Nous allons montrer

que la présence d'une impureté polyvalente B dans un métal monovalent A entraîne un étalement de la fréquence de résonance nucléaire de la matrice. Pour simplifier les calculs, tout en dégagant l'essentiel du phénomène, nous supposons que les électrons du niveau de Fermi se comportent dans le métal A pur comme des électrons libres dont la fonction d'onde serait modulée par celle du bas de la bande de conductibilité. Nous avons vu que, dans ces conditions, la présence de l'atome B en position de substitution peut se représenter par un puits de potentiel dont nous avons déterminé les caractéristiques au paragraphe 5 de la première partie. Nous conservons les mêmes notations, à ceci près que, puisque seuls les électrons au niveau de Fermi de l'alliage nous intéressent pour l'étude du déplacement de Knight, nous omettons provisoirement l'indice F qui les caractérisait ; nous désignons simplement par k le rayon de la sphère de Fermi.

A la fonction d'onde d'un électron de vecteur d'onde k dans le métal A pur,

$$\Psi_A(\mathbf{r}) = u_A(\mathbf{r}) \psi_k^0(\mathbf{r}), \quad (32)$$

où

$$\psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

nous avons fait correspondre, dans l'alliage, la fonction d'onde de l'électron diffusé par l'atome B :

$$\Psi(\mathbf{r}) = u_A(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}). \quad (22)$$

Soit ϖ la densité des états par unité de volume dans l'espace des k , au voisinage de la sphère de Fermi. Au niveau de Fermi du métal A pur, la densité électronique par unité de volume et unité d'énergie est :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= V \int_0^{4\pi} k \varpi u_A^* u_A \psi_k^{0*} \psi_k^0 d\Omega, \\ &= g u_A^*(\mathbf{r}) u_A(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

$g = 4\pi k \varpi$ étant le nombre d'électrons par unité d'énergie et unité de volume au niveau de Fermi, et $d\Omega$ l'élément d'angle solide dans l'espace réciproque.

Dans l'alliage, au point correspondant de la matrice, la densité électronique est devenue :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}) &= V \int_0^{4\pi} k \varpi u_A^* u_A \psi_k^{0*} \psi_k d\Omega \\ &= V \frac{g u_A^* u_A}{4\pi} \int_0^{4\pi} \psi_k^* \psi_k d\Omega. \end{aligned}$$

L'accroissement relatif de densité au point $\mathbf{r}$ vaut donc :

$$\frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} = \frac{V}{4\pi} \int_0^{4\pi} (\psi_k^* \psi_k - \psi_k^{0*} \psi_k^0) d\Omega. \quad (33)$$

Puisque u_A est normalisée dans l'unité de volume, les fonctions ψ_k et ψ_k^0 de l'expression (33) sont iden-

tiques à celles de la formule (9). Par conséquent nous obtenons pour $\delta\rho/\rho$ exactement le même résultat que dans la relation (11) :

$$\frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)$$

$$\{ [n_l^2(kr) - j_l^2(kr)] \sin^2 \eta_l - j_l(kr) n_l(kr) \sin 2\eta_l \}. \quad (34)$$

Soit $\mathbf{R}_j$ le rayon vecteur du $j^{\text{ème}}$ noyau A à partir du noyau B . Dans le métal A pur, la densité $\rho(\mathbf{R}_j)$ a la même valeur ρ pour tous les noyaux. Dans l'alliage, cette densité devient :

$$\rho(\mathbf{R}_j) = \rho + \delta\rho(\mathbf{R}_j)$$

et varie d'un noyau à l'autre suivant la relation (33). D'après la formule (31), le déplacement de Knight K est proportionnel à la densité électronique au noyau : $\rho(\mathbf{R}_j) \sim \langle |\Psi(\mathbf{R}_j)|^2 \rangle$. Les variations de $\rho(\mathbf{R}_j)$ dans l'alliage font que chaque noyau A y a sa fréquence de résonance particulière,

donc son propre déplacement de Knight : $K_j = K + \delta K_j$. La variation relative $\delta K_j/K$ du déplacement de Knight du $j^{\text{ème}}$ noyau A est égale à celle de la densité électronique au même noyau :

$$\delta K_j/K = \delta\rho(\mathbf{R}_j)/\rho. \quad (53)$$

Par conséquent, au lieu d'une fréquence de résonance unique (en supposant pour simplifier que le métal A ne comporte qu'un seul isotope), on obtient, en principe, dans l'alliage, tout un spectre de fréquences de résonance voisines.

Nous avons calculé l'effet sur la résonance de l'argent des impuretés suivantes : Cd, In, Sn et Sb. Nous avons utilisé pour cela les déphasages que Blatt avait calculés pour l'étude de la résistivité résiduelle des alliages correspondants [13]. Nous reproduisons ces déphasages dans le tableau I, avec les charges effectives Z' qui tiennent compte de l'effet de taille, en limitant leurs valeurs aux décimales que nous avons effectivement utilisées.

TABLEAU I

CHARGES EFFECTIVES Z' ET DÉPHASAGES DANS L'ARGENT (D'APRÈS [13])

DÉPHASAGES	ATOMES DISSOUS			
	Cd $\left\{ \begin{array}{l} Z = 1 \\ Z' = 0,889 \end{array} \right.$	In $\left\{ \begin{array}{l} Z = 2 \\ Z' = 1,83 \end{array} \right.$	Sn $\left\{ \begin{array}{l} Z = 3 \\ Z' = 2,76 \end{array} \right.$	Sb $\left\{ \begin{array}{l} Z = 4 \\ Z' = 3,67 \end{array} \right.$
η_0	0,532	0,830	1,00	1,11
η_1	0,241	0,558	0,908	1,215
η_2	0,028	0,063	0,109	0,178
η_3	0,002	0,004	0,006	0,010

Pratiquement, comme le montre ce tableau, ils deviennent négligeables au delà de $l = 2$ ou 3, ce qui limite la somme (34).

La figure 8 illustre les résultats. On remarque que la polarisation des électrons par l'atome B affecte fortement la fréquence de résonance des noyaux A qui sont ses premiers et seconds voisins. On voit qu'elle crée dans les couches d'atomes plus éloignées des fluctuations d'autant plus grandes que la charge Z est plus élevée : l'effet va en s'accroissant quand on passe du cadmium ($Z = 1$) à l'antimoine ($Z = 4$). De part et d'autre d'une raie centrale intense, et quelque peu élargie, correspondant aux noyaux A éloignés, on devrait, en principe, observer des raies satellites dues aux fréquences de résonances différentes des couches d'atomes A voisins de l'impureté. Naturellement même aux concentrations les plus faibles qui donnent un signal observable en pratique, les raies sont élargies du fait qu'on a alors un grand nombre d'atomes B dissous répartis de façon aléatoire dans l'alliage. Dans ces conditions, chaque atome A est le voisin éloigné de plusieurs atomes B . On peut cependant espérer distinguer les raies satellites des premières couches voisines des atomes B .

Les observations de Rowland semblent confirmer ce point [20].

3. Calcul du déplacement de Knight moyen. —

Nous considérons maintenant un alliage de substitution AB , parfaitement désordonné, dans lequel la concentration c des atomes B est faible, mais non plus infiniment petite. Nous admettons de plus que les diffusions multiples des électrons au niveau de Fermi de l'alliage par les atomes B sont négligeables. Nous indiquons, comme au paragraphe précédent, par $\mathbf{R}_j$ la position du $j^{\text{ème}}$ noyau A à partir d'un noyau B pris comme origine et nous affectons de même un indice i aux atomes B .

A la fonction de Bloch (32) du métal A pur correspond maintenant dans la matrice de l'alliage, la fonction :

$$\Psi(\mathbf{r}) = u_A(\mathbf{r}) \psi'_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

où :

$$\psi'_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} [\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) - \psi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] \quad (36)$$

est la fonction d'onde d'un électron libre d'impulsion $\mathbf{k}$ diffusé par les n puits de potentiel corres-

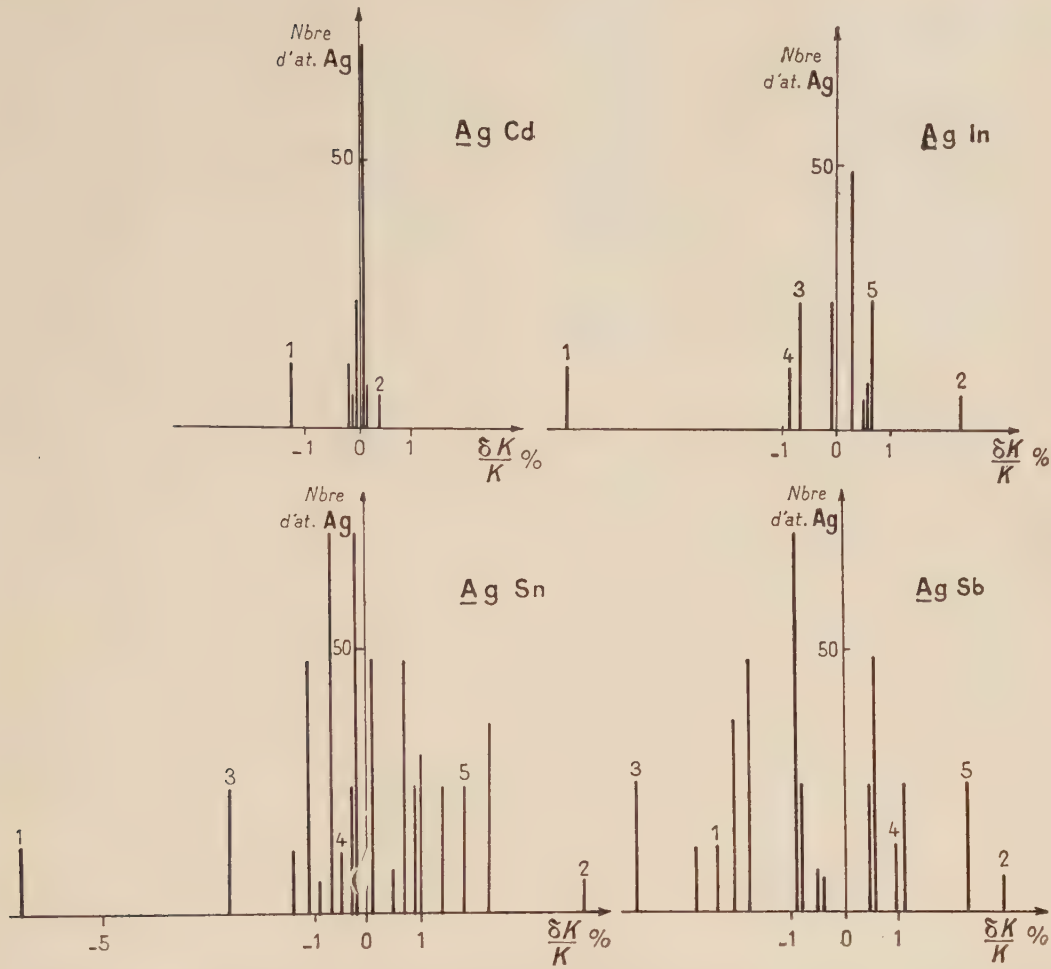


FIG. 8. — Premières raies satellites de la résonance de l'argent dans Ag Cd, Ag In, Ag Sn et Ag Sb infiniment dilués.

pendant aux n atomes B . Un calcul tout à fait analogue à celui du paragraphe précédent montre que la variation relative $\delta\rho'(\mathbf{R}_j)/\rho$ de la densité électronique au $j^{\text{ème}}$ noyau A des électrons du niveau de Fermi est maintenant :

$$\frac{\delta\rho'(\mathbf{R}_j)}{\rho} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} [\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{R}_j) \psi'_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_j) - \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{R}_j) \psi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{R}_j)] d\Omega. \quad (37)$$

Ce qui détermine le déplacement relatif $\delta\bar{K}/K$ du centre de la raie de résonance, c'est la valeur moyenne $\delta\bar{\rho}/\rho$ de la variation relative de densité électronique sur les N noyaux A de l'alliage :

$$\frac{\delta\bar{K}}{K} = \frac{\delta\bar{\rho}}{\rho} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{\delta\rho'(\mathbf{R}_j)}{\rho}. \quad (38)$$

Posons, pour simplifier l'écriture :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \psi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) = F_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (39)$$

Dans un alliage parfaitement désordonné, tous les atomes B sont statistiquement équivalents. Dans ces conditions, l'équation (38) devient, après sommation sur tous les atomes B :

$$\frac{\delta\bar{\rho}}{\rho} = \frac{n}{N} \sum_{j=1}^N \frac{\delta\rho(\mathbf{R}_j)}{\rho(\mathbf{R}_j)} + \frac{nV}{4\pi N} \sum_{j=1}^N \sum_{i=2}^n \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} F_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i) F_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}_j) d\Omega. \quad (40)$$

L'alliage étant constitué de N atomes A et de n atomes B répartis de façon tout à fait aléatoire, un nœud du réseau a la probabilité $\frac{N}{N+n}$ d'être oc-

cupé par un noyau A et la probabilité $c = \frac{n}{N+n}$ de l'être par un noyau B ; c est simplement la concentration de l'alliage en atomes B . En transformant l'équation (40) de façon à y mettre la concentration c en évidence, on obtient :

$$\frac{\delta\bar{\rho}}{\rho} = c \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{\delta\rho(\mathbf{R})}{\rho(\mathbf{R})} + \frac{c^2 V}{4\pi} \int \left| \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} F_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \right|^2 d\Omega. \quad (41)$$

Dans cette expression, les sommes sont maintenant étendues à tous les nœuds du réseau autres que l'origine ; la somme $\sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{\delta \rho(\mathbf{R})}{\rho(\mathbf{R})}$ se calcule à partir de la formule (34) où l'on remplace $\mathbf{r}$ par les vecteurs $\mathbf{R}$ du réseau. D'après la définition (39), la fonction $F_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ représente l'amplitude, au nœud de rayon vecteur $\mathbf{R}$, de la partie de l'onde $\psi_{\mathbf{k}}^0$ qui a été diffusée par l'atome B situé à l'origine. Dans l'expression (41), le coefficient de c et celui de c^2 doivent être du même ordre de grandeur. Comme les hypothèses de notre calcul supposent en particulier que la concentration c est faible, nous aboutissons au résultat suivant :

$$\frac{\delta K}{K} \simeq c \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{\delta \rho(\mathbf{R})}{\rho(\mathbf{R})} \quad (42)$$

valable si $c \ll 1$. Autrement dit : aux concentrations faibles du soluté, le déplacement de Knight moyen de la matrice varie proportionnellement à cette concentration.

En remplaçant, dans la relation (42), $\frac{\delta \rho(\mathbf{R})}{\rho(\mathbf{R})}$ par sa valeur déduite de la formule (34), on obtient :

$$\frac{1}{c} \frac{\delta K}{K} = \sum_l (\alpha'_l \sin^2 \eta_l + \beta'_l \sin 2\eta_l). \quad (43)$$

Dans cette expression, les coefficients :

$$\left. \begin{aligned} \alpha'_l &= (2l+1) \sum_{\mathbf{R} \neq 0} [n_l^*(kR) - j_l^*(kR)] \\ \text{et : } \beta'_l &= -(2l+1) \sum_{\mathbf{R} \neq 0} j_l(kR) \eta_l(kR) \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

ne dépendent pratiquement que de la matrice A . En effet, pour des concentrations faibles d'atomes dissous, les distorsions du réseau modifient peu les distances entre noyaux ; on ne commet pas d'erreur sensible en conservant aux noyaux A de l'alliage leurs positions dans la matrice non déformée. L'essentiel de l'effet de taille est inclus dans les déphasages lorsqu'on les calcule en remplaçant la charge Z par la charge effective Z' de Blatt dans la relation de Friedel (27). Dans la mesure où les électrons de conductibilité se comportent comme des électrons libres, le produit kr_A du rayon de la sphère de Fermi par celui de la sphère atomique de la matrice est constant : $kr_A = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}$ pour les métaux monovalents. Par conséquent, les quantités kR ne dépendent que du réseau cristallin du métal A . Quant aux déphasages η_l , ils dépendent essentiellement du soluté, par sa valence $Z+1$, et un peu du solvant, par l'effet de taille.

4. Comparaison avec les [résultats expérimentaux.] — Les principaux résultats actuels portent sur des alliages d'argent [19], [20] et quelques alliages de cuivre [26]. La structure de ces métaux étant cubique à faces centrées, nous avons

calculé les coefficients α'_l et β'_l pour un métal monovalent ayant cette structure.

Les fonctions $n_l^*(kR) - j_l^*(kR)$ et $j_l(kR)$ prennent des valeurs oscillantes dont l'amplitude ne décroît que comme l'inverse du carré de la distance R à l'origine. Par conséquent, leurs sommes sur les nœuds éloignés dans la matrice ne s'annulent qu'en moyenne. Pour évaluer numériquement les coefficients α'_l et β'_l , nous avons effectué les sommes sur les N' premiers noyaux voisins de l'atome B pris pour origine, c'est-à-dire, pratiquement, sur tous les nœuds du réseau de la matrice situés à l'intérieur d'une sphère de rayon $R_1 = \sqrt{(N'+1)} r_A$, sauf l'origine. A l'extérieur de cette sphère, nous avons remplacé les sommes sur les nœuds du réseau par des intégrales de volume. Celles-ci ont respectivement pour valeurs :

$$\alpha'_l = \frac{\alpha_l(kR_1)}{k^3 v_A} \quad \text{et} \quad \beta'_l = \frac{\beta_l(kR_1)}{k^3 v_A}$$

où α_l et β_l sont les fonctions données par les formules (13) et $v_A = \frac{4\pi}{3} r_A^3$ est le volume atomique du métal A .

En prenant $N' = 140$, ce qui correspond à $kR_1 \simeq 10 \simeq 5,2 kr_A$, les α'_l et β'_l ne contribuent que pour 10 à 20 % aux α'_l et β'_l et l'erreur sur ceux-ci ne doit pas dépasser quelques centièmes. Nous avons obtenu par ce procédé les valeurs numériques du tableau suivant :

TABLEAU II

COEFFICIENTS DE LA FORMULE (43)
POUR UN MÉTAL MONOVALENT A. G. F. C.

$\alpha'_0 = 1,1$	$\beta'_0 = 0,2$
$\alpha'_1 = -2,4$	$\beta'_1 = -1,2$
$\alpha'_2 = -1,9$	$\beta'_2 = 2,4$
$\alpha'_3 = 4,9$	$\beta'_3 = 3,5$

Le calcul de α'_0 peut se faire avec précision par une autre méthode, qui donne $\alpha'_0 = 1,052$, mais ne s'applique pas au calcul numérique des autres coefficients [25].

Dans le tableau III, nous comparons aux valeurs expérimentales de Drain [19], Rowland [20] et

TABLEAU III

COMPARAISON DES RÉSULTATS THÉORIQUES
ET EXPÉRIMENTAUX

ALLIAGE	$-\frac{1}{c} \frac{\delta K}{K}$	
	MESURÉ	CALCULÉ
Ag Cd	0,34 [19]	0,15
Ag Cd	0,4	
Ag In	0,7	0,7
Ag Sn	1,1	1,1
Ag Sb	1,2	1,0
Cu Zn	0,15	0,1
Cu Sn	1,2 [26]	0,9

Sugawara [26] les variations relatives de déplacement de Knight, par unité de concentration, que nous avons calculées suivant la formule (43) en utilisant les déphasages de Blatt.

L'accord entre ces résultats est satisfaisant dans l'ensemble, surtout lorsque l'effet de valence est assez fort. Il faut cependant faire quelques réserves pour **Cu Zn** et **Cu Sn**, à cause du moment quadrupolaire du cuivre. Notre résultat trop faible pour **Ag Cd** est à rapprocher du fait que Rowland observe ainsi une diminution du déplacement de Knight de l'argent dans les alliages **Ag Au**, proportionnelle à la concentration en or, avec

$$-\frac{1}{c} \frac{\delta K}{K} \simeq 0,25.$$

Dans ces alliages, où il n'y a ni effet de valence, ni effet de taille important, les approximations que nous avons faites ne conduisent à aucune variation du déplacement de Knight. En négligeant les termes en $\nabla u \cdot \nabla \psi$ dans les équations (20 et (25) nous n'avons pas tenu compte du changement de caractère *s-p* des fonctions d'onde avec le remplissage de la bande de conductibilité. En fait, les mesures de chaleur spécifique électronique montrent que les densités d'états au niveau de Fermi sont un peu différentes dans l'or et dans l'argent [27] ; ceci indique que les modifications de caractère *s-p* des fonctions d'onde quand on passe du bas de la bande de conductibilité au niveau de Fermi ne sont pas les mêmes dans ces deux métaux. La dissolution de l'or dans l'argent doit donc créer des perturbations qui se traduisent par des déphasages petits mais non nuls pour les fonctions d'onde dans l'argent [28], [29]. Des corrections analogues seraient sans doute à faire dans la série **Ag Cd**, **In**, **Sn**, **Sb**, mais, l'effet de valence l'emportant de beaucoup, elles ne sont sensibles que pour **Ag Cd**. La discussion de l'annexe I montre que ces corrections interviendraient dans le sens favorable au moins en ce qui concerne **Ag Cd**.

5. Élargissement des raies. — Il est évident sur la figure 8, que les fluctuations de densité électronique sur les atomes de la matrices doivent entraîner un élargissement considérable de la raie de résonance nucléaire. Comme le calcul de la forme de la raie n'est pas possible pratiquement, nous calculerons seulement son second moment, en supposant que cette quantité représente assez bien la largeur de la raie.

Soit ΔH le déplacement de Knight absolu et h_0 la demi-largeur de raie du métal *A* pur dans un champ *H*. Sa demi-largeur dans l'alliage doit être, pour le même champ :

$$h_1 = \sqrt{h_0^2 + h^2}$$

où

$$\frac{h}{\Delta H} = \sqrt{\left(\frac{\delta K}{K}\right)^2 - \left(\frac{\delta K}{K}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\delta \rho}{\rho}\right)^2 - \left(\frac{\delta \rho}{\rho}\right)^2}. \quad (45)$$

Avec les hypothèses du désordre parfait et de concentration *c* très faible que nous avons faites précédemment, on trouve, par un calcul tout à fait analogue à celui qui aboutit à la formule (42) :

$$\overline{\left(\frac{\delta \rho}{\rho}\right)^2} = c \sum_{R \neq 0} \frac{\delta \rho^2(R)}{\rho^2(R)} = cD^2.$$

Le nombre *D* ne dépend que de la nature de l'alliage tant que la concentration *c* demeure faible. D'autre part, la formule (41) montre que le terme $\left(\frac{\delta \rho}{\rho}\right)^2$ est du second ordre en *c*. Par conséquent :

$$h_1 = \sqrt{h_0^2 + cD^2(\Delta H)^2} \quad \text{pour } c \ll 1. \quad (46)$$

Le déplacement de Knight absolu ΔH étant proportionnel au champ magnétique *H* appliqué, on voit que si la raie de résonance du métal *A* pur était parfaitement fine, sa largeur dans l'alliage serait proportionnelle au champ *H* appliqué.

Pour l'argent, $h_0^2 \simeq 0,1 \text{ gauss}^2$; le terme $cD^2(\Delta H)^2$ a sensiblement la même valeur dans le cas de l'alliage **Ag Cd** pour *c* = 0,01 et *H* = 10 000 gauss ; il devient beaucoup plus grand

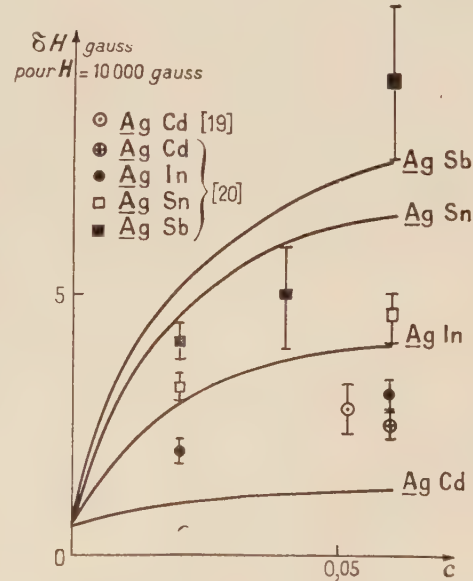


FIG. 9. — Comparaison des largeurs de raie de l'argent observées par Drain [19] et Rowland [20] aux seconds moments calculés suivant la formule (46).

quand on passe à des atomes dissous de valence plus élevée (**In**, **Sn**, **Sb**). Il en résulte que la largeur de raie doit croître sensiblement comme *c* aux concentrations de quelques centièmes pour lesquelles la formule (42) est encore valable. Nous avons

calculé les valeurs de $\overline{\left(\frac{\delta \rho}{\rho}\right)^2}$ pour **Ag Cd**, **Ag In**, **Ag Sn** et **Ag Sb** et les largeurs h_1 qu'on en déduit d'après la formule (46). La figure 9 permet de comparer les résultats expérimentaux de Drain et de

Rowland aux courbes déduites de ce calcul. L'accord est assez bon dans l'ensemble, surtout si l'on tient compte des approximations faites dans les calculs et de l'incertitude de plusieurs des valeurs expérimentales.

Le fait de remplacer certains atomes d'argent par des atomes étrangers modifie la partie de la largeur de raie due aux interactions dipolaire et d'échange indirect entre noyaux. Les courbes de la figure 9 indiquent que ces modifications sont petites devant l'élargissement dû aux fluctuations de densité électronique, tout au moins avec les champs magnétiques de cinq à dix mille gauss utilisés dans les expériences. C'est ce que justifie un calcul développé dans l'annexe III.

6. Alliages liquides. — Le calcul que nous avons fait du déplacement de Knight moyen de la matrice peut être modifié de façon qu'il s'applique au cas d'alliages liquides près de leur point de fusion. Près du point de fusion, en effet, il subsiste un certain ordre local autour de chaque atome dans le liquide. L'arrangement des atomes voisins correspond généralement à peu près à la structure cristalline du solide juste au-dessous du point de fusion. D'autre part, à cause de l'absence d'ordre à grande distance, la surface de Fermi du métal liquide doit être plus voisine d'une sphère que dans le solide cristallisé : c'est ainsi que les semi-métaux, peu conducteurs à l'état solide, deviennent bons conducteurs par fusion, la propagation des électrons n'étant plus gênée par la structure des zones de Brillouin.

Pour appliquer la formule (43) aux alliages liquides, nous calculons les coefficients β_i et α_i de la façon suivante : nous effectuons les sommes des fonctions $n_i^2 - j_i^2$ et $j_i n_i$ sur les positions des N_1 noyaux premiers voisins d'un atome dissous, en admettant que la structure locale est restée celle de la matrice à l'état solide ; la répartition des atomes plus éloignés étant aléatoire, nous évaluons leur contribution aux α_i et β_i en intégrant les fonctions $n_i^2 - j_i^2$ et $n_i j_i$ à l'extérieur d'une sphère de volume $v_B + N_1 v_A$; v_A est le volume atomique du solvant A et v_B celui du métal dissous B . Pour déterminer la distance d'un noyau B à ses premiers voisins A , en tenant compte de l'effet de taille, nous avons considéré un cube de volume $v_B + v_A$ dans le cas d'un environnement cubique centré autour de l'atome B , et un cube de volume $v_B + 3 v_A$ dans l'hypothèse d'un arrangement cubique à faces centrées. En principe, il faudrait prendre pour v_A le volume molaire partiel du métal B dans le métal A à de très faible concentration.

Nous avons appliqué ce procédé au calcul du déplacement de Knight de la matrice dans les alliages **Na K**, **Na Rb**, **Rb Na**, **Na Au** et **Na Hg** sur lesquels des mesures ont été faites [21], [22]. Ne connaissant pas le volume molaire partiel du soluté dans ces alliages, nous admettons que

l'atome dissous y conserve son volume normal. A l'exception de **Na Hg**, les deux constituants de ces alliages sont monovalents, mais les électrons de conductibilité y ont des masses effectives un peu différentes [4]. D'après la discussion du paragraphe 1, nous ne devons pas nous attendre ici à un très bon accord avec l'expérience car seul l'effet de taille intervient dans notre calcul des déphasages suivant la méthode de Blatt. Le tableau IV reproduit les déphasages que nous avons calculés pour ces alliages :

TABLEAU IV

CHARGES EFFECTIVES Z' ET DÉPHASAGES
DANS LES ALLIAGES LIQUIDES

ALLIAGE	Z'	$k_F a$	$k_0 a$	η_0	η_1	η_2
Na K	— 0,92	2,4	1,43 ⁺	— 0,541	— 0,227	— 0,044
Na Rb	— 1,4	2,57	1,43 ⁺	— 0,75	— 0,344	— 0,082
Rb Na	0,58	1,44	1,29	0,59	0,10	
Na Au	0,57	1,44	1,29	0,59	0,10	
Na Hg	1,41	1,61	1,82	1,02	0,36	0,02

⁺ Pour $Z' < 0$, le potentiel est répulsif : $V_P = (k_0 a)^2 / 2$

Les volumes atomiques du potassium et du rubidium étant de l'ordre du double de celui du sodium, nous envisageons deux possibilités pour l'environnement d'un de ces atomes dissous dans le sodium : soit huit premiers voisins, comme dans la structure cubique centrée du sodium, soit en environnement plus compact de douze premiers voisins, comme dans une structure cubique à faces centrées.

Nous comparons dans le tableau V les résultats de notre calcul aux mesures de Bloembergen et Rimaï [21] d'une part, d'Oriani et Webb [22] d'autre part.

TABLEAU V

COMPARAISON
DES RÉSULTATS THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTAUX ⁽¹⁾

ALLIAGE	MESURÉ	$\frac{1}{c} \frac{\delta K}{K}$	
		C. C.	C. F. C.
Na K	0,35 [21]	0,1	0,25
Na Rb	0,5 [21]	0,15	0,4
Rb Na	— 0,25 [21]	— 0,23	
Na Au	(— 0,5) [22]	— 0,2	
Na Hg	(— 0,5) [22]	— 0,1	

On voit que notre calcul rend compte non seulement du signe, mais de l'ordre de grandeur des effets observés. Dans **Na K** et **Na Rb**, où le soluté

⁽¹⁾ Note ajoutée à la correction. Depuis la rédaction du manuscrit, Oriani et Webb nous ont communiqué les résultats suivants de leurs mesures récentes sur d'autres alliages de métaux alcalins :

ALLIAGE	MESURÉ	$\frac{1}{c} \frac{\delta K}{K}$	
		CALCULÉ	
Na Li	— 0,5	— 0,57	
Na Cs	0,7	0,67	(avec 12 premiers voisins)
Cs Na	— 0,43	— 0,3	

est plus gros que le solvant, nous obtenons le meilleur accord avec un environnement compact, tandis que l'empilement cubique centré doit demeurer pour les autres alliages, dont le soluté est plus petit que le solvant. Les mesures faites aux rayons X par Gingrich et Henderson [30] sur **Na K** semblent légèrement favorables à nos conclusions pour cet alliage.

Afin de permettre une comparaison meilleure des résultats théoriques et expérimentaux, compte tenu des incertitudes considérables qui entachent les

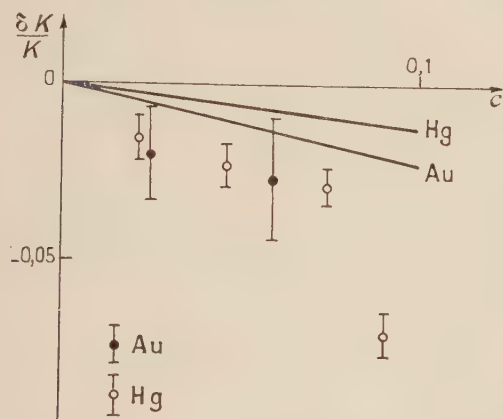


FIG. 10. — Variations du déplacement de Knight du sodium dans **Na Au** et **Na Hg**. Comparaison des points expérimentaux [22] aux droites calculées.

mesures, nous reproduisons sur la figure 10 les résultats d'Oriani et Webb pour **Na Au** et **Na Hg** et les droites correspondantes calculées selon notre théorie. Il est très probable que les fluctuations de densité électronique telles que nous les avons décrites ne soient pas la cause principale de la variation du déplacement de Knight observé dans **Na Hg**. En effet, le mercure est assez fortement électro-négatif vis-à-vis du sodium et la dissolution du mercure dans le sodium s'accompagne d'une contraction considérable du liquide [31]. Le volume molaire partiel du mercure est très petit aux concentrations faibles et, d'autre part, le mercure et le sodium forment plusieurs composés définis, ce qui indique que l'écran électronique du mercure doit affecter fortement les atomes du sodium voisins. Notre calcul n'est probablement plus valable dans ce cas.

7. Conclusion. — Dans cette partie, nous avons expliqué les caractères essentiels des variations de déplacement de Knight observées dans les alliages en les reliant aux fluctuations de densité électronique créées par les atomes dissous. Nous avons prouvé ainsi qu'elles ne sont pas dues à des interactions entre atomes premiers voisins seulement.

Dans le cas d'alliages solides, nous avons rendu compte d'une façon quantitativement satisfaisante de la proportionnalité des variations aux concen-

trations d'atomes dissous. Nous avons montré pourquoi cet effet est d'autant plus important que la différence de valence entre le soluté et la matrice est plus grande.

Nous avons également pu étendre notre théorie aux alliages liquides et trouvé un bon accord pour les métaux alcalins.

TROISIÈME PARTIE

EFFETS DE L'ÉCRAN SUR LE CENTRE PERTURBATEUR

1. Introduction. — Les phénomènes que nous étudions dans cette dernière partie se caractérisent par la présence dans un métal d'une impureté ponctuelle chargée : positon, muon positif ou négatif, trou dans une couche électronique profonde avant ou après une transition X. Nous allons examiner quelques conséquences de la polarisation des électrons par le centre perturbateur *sur ce centre lui-même*. Nous commençons par étudier l'influence de la polarisation des électrons du niveau de Fermi d'un alliage infiniment dilué sur le déplacement de Knight du soluté. Nous montrons ensuite comment la polarisation des électrons de conductibilité par le champ coulombien d'un positon permet de rendre compte des résultats expérimentaux, tant en ce qui concerne le temps de vie du positon dans un métal que les corrélations angulaires des rayons produits dans l'annihilation. En ce qui concerne le muon positif, nous calculons la densité électronique au centre de l'écran dont il s'entoure une fois ralenti, ce qui permet d'évaluer le champ local qu'il subit quand on observe sa désintégration dans un métal en présence d'un champ magnétique. Le muon négatif peut servir à explorer les noyaux lourds ; le fait qu'il diminue d'une unité la charge du noyau qu'il pénètre nécessite aussi une correction de champ magnétique local ; nous montrons comment celle-ci se ramène au déplacement de Knight d'une impureté dissoute. Enfin, nous examinons sommairement l'effet de la polarisation des électrons de conductibilité par le trou positif sur les transitions X dans les métaux.

2. Déplacement de Knight du soluté dans un alliage. — Le déplacement de Knight du métal B dissous dans le métal A n'est pas le même que celui du métal B pur [5]. Nous allons d'abord considérer le problème du déplacement de Knight des atomes B dissous dans A à dilution infinie ; nous étudierons ensuite la variation du déplacement de Knight de B en fonction de la concentration c supposée faible ($c \ll 1$).

A) DÉPLACEMENT DE KNIGHT D'UNE IMPURETÉ. — Le déplacement de Knight du soluté infiniment dilué n'est évidemment pas mesurable. Les concen-

trations les plus faibles auxquelles des observations ont pu être faites sont de l'ordre de 5 à 10 %, ce qui laisse une incertitude notable sur le déplacement de Knight d'un atome dissous unique.

Knight [5] remarque qu'on obtient un bon accord avec plusieurs résultats expérimentaux en supposant que, dans l'alliage :

1) la susceptibilité paramagnétique électronique χ à employer dans la formule (31) pour l'atome dissous est celle de la matrice pure ;

2) la modification de caractère s de la fonction d'onde d'un électron au niveau de Fermi par rapport à celle d'un électron de valence de l'atome libre est la même pour l'atome dissous que pour la matrice, c'est-à-dire que dans l'alliage AB le déplacement de Knight K_B de l'atome dissous est égal à celui de la matrice multiplié par le rapport des probabilités de présence des électrons de valence aux noyaux des atomes libres :

$$K_B = K_A \frac{|\Phi_B(0)|^2}{|\Phi_A(0)|^2}$$

Φ_A et Φ_B étant les fonctions d'onde atomiques.

La première hypothèse semble assez justifiée : χ est proportionnelle à la densité des états au niveau de Fermi, qui se confond, aux dilutions infinies, avec celle de la matrice pure. Les corrélations ont certainement sur χ une influence importante ; celle-ci est différente dans la matrice et dans l'atome dissous [32], mais on n'en possède pas d'évaluation précise. Comme le facteur correctif doit être petit, nous le négligeons.

La discussion qui suit concerne la deuxième hypothèse, qui peut s'écrire comme une égalité approximative :

$$\frac{\langle |\Psi_F(0)|^2 \rangle}{|\Phi_B(0)|^2} \simeq \frac{\langle |\Psi_F(\mathbf{R})|^2 \rangle}{|\Phi_A(0)|^2}. \quad (47)$$

Dans cette relation, le noyau de l'atome B dissous est pris comme origine des coordonnées dans l'alliage ; $\mathbf{R}$ est le rayon vecteur d'un noyau A situé loin de B dans la matrice.

Si on représente la perturbation due à l'atome B par un puits de potentiel comme nous l'avons fait pour l'étude du déplacement de Knight de la matrice, on peut écrire :

$$\frac{\langle |\Psi_F(0)|^2 \rangle}{|u_B(0)|^2} \simeq \frac{\langle |\Psi_F(\mathbf{R})|^2 \rangle}{|u_A(0)|^2} \left(1 + \frac{\delta\rho(0)}{\rho} \right);$$

u_A et u_B sont les fonctions d'onde de bas de bande introduites au paragraphe 5 de la première partie.

Le facteur $1 + \frac{\delta\rho(0)}{\rho}$ est donné par la formule (17).

Nous avons vu qu'il est voisin de l'unité au niveau de Fermi. Le tableau VII permet de le vérifier dans le cas des principaux alliages que nous avons étudiés.

Dans la mesure où elle est vérifiée, la relation de Knight exprime que le changement de caractère s

TABLEAU VII

RAPPORT DU DÉPLACEMENT DE KNIGHT K_B
DU MÉTAL B DISSOUS DANS UN ALLIAGE AB
DILUÉ A CELUI DU MÉTAL B PUR K_B^0 :

ALLIAGE	$1 + \frac{\delta\rho(0)}{\rho}$	KNIGHT	$\frac{K_B/K_B^0}{1 + \frac{\delta\rho(0)}{\rho}}$	EXPÉRIENCE
Ag Cd	1,16	0,37	0,43	1,6
Cu Ga	1,07	0,75	0,80	0,71
Cu Al	1,06	0,70	0,74	0,64
Al Cu	0,73	1,4	1,05	1,45
Ag Cu	1,13	1,2	1,35	1,03
Ag Al	1,04	0,82	0,85	0,95
Ag Cu	1,15	1,4	1,6	0,95
Au Al	1,04	1	1,04	1

de la fonction de bas de bande par rapport à la fonction d'onde atomique d'un électron de valence est à peu près le même pour la matrice et pour un atome dissous :

$$\frac{|u_B(0)|^2}{|\Phi_B(0)|^2} \simeq \frac{|u_A(0)|^2}{|\Phi_A(0)|^2}.$$

Ceci est difficile à justifier par le calcul [33].

B) VARIATION DU DÉPLACEMENT AVEC LA CONCENTRATION. — Les mesures systématiques de Drain [19] faites à la fois sur l'argent et sur le cadmium dans les alliages Ag Cd ont mis en évidence une diminution du déplacement de Knight du cadmium dissous, proportionnelle à la concentration dans presque tout le domaine de stabilité de la phase α de l'alliage ($c < 0,4$). Le coefficient de proportionnalité est très sensiblement le même que

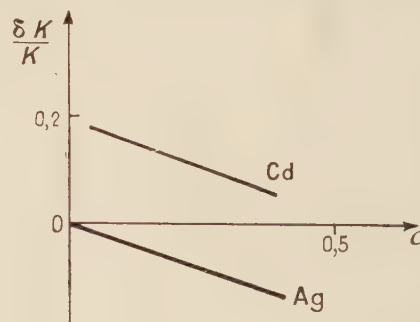


FIG. 11. — Variations du déplacement de Knight de l'argent et du cadmium dissous dans Ag Cd d'après [19].

pour l'argent (fig. 11). Ceci s'explique si l'on considère les fluctuations de densité électronique au niveau de Fermi. En effet, les fluctuations produites par un atome de cadmium dissous affectent la densité électronique aux autres noyaux de cadmium de la même façon qu'aux noyaux d'argent. En outre, la polarisation des électrons de conductibilité par chaque atome de cadmium modifie la

densité des électrons du niveau de Fermi au noyau de cet atome. Nous avons étudié cet effet au paragraphe 4 de la première partie et abouti à la formule (17) dans le cas où la perturbation est représentée par un puits de potentiel sphérique. Le facteur de renforcement correspondant vaut environ 1,16, comme il est indiqué au tableau VII. On doit donc avoir entre les variations relatives de déplacement de Knight de l'argent et du cadmium dissous, la relation :

$$\frac{1}{c} \frac{\delta K_A}{K_A} \simeq 1,16 \frac{1}{c} \frac{\delta K_B}{K_B}.$$

Les mesures de Drain montrent que le déplacement de Knight K_B du cadmium dissous vaut environ 0,594 %, soit à très peu près 1,14 fois le déplacement de Knight $K_A = 0,522$ % de l'argent pur. Le parallélisme des droites de la figure 11 est donc bien en accord avec notre théorie.

3. Annihilation du positon dans les métaux. —

Le temps de vie d'un positon dans un métal est inversement proportionnel à la densité électronique au point qu'il occupe. D'autre part, si le positon est au repos, la quantité de mouvement qu'emportent les rayons γ émis lors de son annihilation est celle de l'électron qui s'est annihilé. On peut donc espérer que la mesure du temps de vie et celle des corrélations angulaires des photons fourniront des renseignements sur la structure électronique des métaux. Nous allons montrer que la formation, par les électrons, d'un écran autour du positon rend difficile l'exploitation des résultats expérimentaux.

A) POSITION DU PROBLÈME. — Un positon de grande énergie émis au cours d'une réaction nucléaire peut pénétrer à l'intérieur d'un métal et s'y annihiler avec un électron. En appliquant directement le résultat de la théorie de la diffusion électron-positon, on trouve que, dans un métal de numéro atomique Z , contenant N atomes par centimètre cube, le temps de vie du positon est donné par [34] :

$$\frac{1}{\tau} = ZNr_0^2 c. \quad (48)$$

Ceci suppose que les électrons interviennent avec leur densité moyenne ZN , c'est-à-dire que le positon n'est pas dévié par la matière. Dans la formule (48), r_0 désigne le rayon classique de l'électron : $r_0 = e^2/mc^2$, et c la vitesse de la lumière. On aurait ainsi des valeurs de τ telles que $0,5 \cdot 10^{-10}$ s pour le plomb et le cuivre, $1,7 \cdot 10^{-10}$ s pour l'aluminium, $5 \cdot 10^{-10}$ s pour le sodium, du bon ordre de grandeur, mais variant beaucoup d'un métal à l'autre.

Expérimentalement, on trouve que τ dépend peu du métal dans lequel le positon s'annihile. De

Benedetti et Richings [6] d'une part, Bell et Graham [7], [35] d'autre part, trouvent à peu près uniformément : $\tau = 1,5 \cdot 10^{-10}$ s. Plus récemment, Minton [36], [37] et Gerholm [38] ont donné des valeurs voisines de $2,5 \cdot 10^{-10}$ s. Les expérimentateurs estiment de 10 à 40 % les incertitudes de leurs résultats.

Cette indifférence à la nature du métal s'explique du fait que le premier effet des interactions coulombiennes électron-positon est de freiner violemment le positon. Un calcul de Lee-Whiting [39] indique que son ralentissement par les électrons de conductibilité a pour résultat de le thermaliser dans un temps de l'ordre de 10^{-12} seconde, donc nettement plus court que les temps de vie mesurés. Ceci a deux conséquences importantes :

1° Le positon ne peut guère s'annihiler qu'avec les électrons de conductibilité car, repoussé par les noyaux, il a tendance à se maintenir en position interstitielle dans le métal. L'annihilation se produit principalement avec émission de deux photons γ qui assurent la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Les annihilations avec émission d'un seul photon ne peuvent se produire qu'au voisinage des noyaux et sont beaucoup moins nombreuses [34]. Nous ne considérerons, dans la suite, que les annihilations à deux photons.

En ne tenant compte que des électrons de conductibilité avec leur densité moyenne, la formule (47) donne pour le sodium, l'aluminium et le cuivre respectivement les valeurs suivantes : $51 \cdot 10^{-10}$ s, $7,5 \cdot 10^{-10}$ s et $16 \cdot 10^{-10}$ s, beaucoup plus grandes que les valeurs expérimentales et très différentes entre elles. Nous montrerons qu'on rétablit l'accord avec l'expérience en tenant compte de l'effet d'écran.

2° La quantité de mouvement du positon thermalisé est pratiquement nulle ; donc la quantité de mouvement p emportée par les photons γ doit être celle de l'électron qui s'est annihilé. Les photons ayant la quantité de mouvement mc , beaucoup plus grande que celle d'un électron de conductibilité, on les détecte dans des directions faisant entre elles un petit angle : $\varepsilon = p/mc$. Ces corrélations angulaires doivent donc permettre l'analyse en quantités de mouvement de la répartition des électrons de conductibilité du métal.

Pour rendre compte de ses résultats expérimentaux, Gerholm suppose la formation du positronium dans le métal, l'électron lié au positon assurant l'écran, tandis que le reste des électrons de conductibilité ne serait pas perturbé [38]. Ce modèle a l'inconvénient de représenter l'écran de façon peu réaliste ; il conduit à un temps de vie nettement trop long : $5 \cdot 10^{-10}$ s [40] ; de plus, il ne rend pas compte des corrélations angulaires des rayons γ car il prévoit un pic à l'origine quand on porte le nombre d'annihilations en fonction de la quantité de mouvement, ce qui n'est pas observé [41]. La

formation de positronium à l'intérieur du métal semble très peu probable [36] et nous obtenons l'ordre de grandeur des temps de vie observés sans faire cette hypothèse.

B) INFLUENCE DE L'ÉCRAN ÉLECTRONIQUE SUR LE TEMPS DE VIE. — Le fait que les temps de vie mesurés soient beaucoup plus faibles que ce que donne la formule (48) avec la densité moyenne des électrons de conductibilité indique que la densité locale, au positon, de ces électrons est beaucoup plus forte que leur densité moyenne dans le métal. Ceci s'explique aisément. En effet, puisque le positon est très tôt arrêté, les électrons peuvent former un écran à sa charge positive, qui les attire. La densité électronique au positon est alors beaucoup plus grande que la densité moyenne des électrons de conductibilité. C'est cette densité locale réelle qu'il convient de substituer à ZN dans la formule (48) [42], [43].

Ferrel a essayé de tenir compte de la polarisation des électrons dans un calcul variationnel, mais sa méthode ne permet pas de s'assurer que la condition d'écran est bien satisfaite ; de plus, le résultat de son calcul du temps de vie ajusté pour l'aluminium, n'est plus très bon quand on passe à d'autres métaux, par exemple au sodium [36].

Un calcul simple permet cependant de montrer que l'effet d'écran explique de façon satisfaisante les temps de vie observés. Bien que, d'après la discussion de la première partie, un potentiel en puits carré ne soit pas le mieux adapté à ce type de problème, nous pouvons, pour une estimation d'ordre de grandeur, représenter la perturbation par un tel puits, de rayon a égal à celui d'une sphère électronique et de profondeur telle qu'il attire juste la charge d'écran autour du positon. En utilisant ce modèle et en assimilant les électrons de conductibilité à un gaz d'électrons libres, nous avons trouvé [42] :

$$\tau = \frac{10^{-10}}{1,2} \cdot \frac{a}{1,45 + (3,7/a^2)}.$$

Cette formule donne τ en secondes quand on exprime a en unités atomiques. On constate que ce modèle extrêmement schématisé fournit l'ordre de grandeur correct du temps de vie en faisant intervenir uniquement la formation de l'écran par les électrons de conductibilité.

C) ANNIHILATION DU POSITON DANS LE CUIVRE.

— a) *Calcul du temps de vie.* — Dans un article antérieur [44], nous avons calculé la fonction d'onde du positon dans le cuivre (fig. 12) et montré qu'on peut calculer le temps de vie du positon en traitant les électrons de conductibilité du cuivre comme des électrons libres perturbés par un potentiel de la forme $e^{-\lambda r}/r$. D'autre part, le premier état excité du positon dans le potentiel périodique du cuivre a une énergie élevée, de l'ordre de 45 eV

ce qui indique que la masse effective du positon dans le réseau est voisine de sa masse normale. En prenant la masse réduite $1/2$ pour le système électron-positon, nous avons déduit des courbes de Friedel [2] la valeur du paramètre d'écran $\lambda = 0,7$. Nous avons intégré numériquement l'équation de

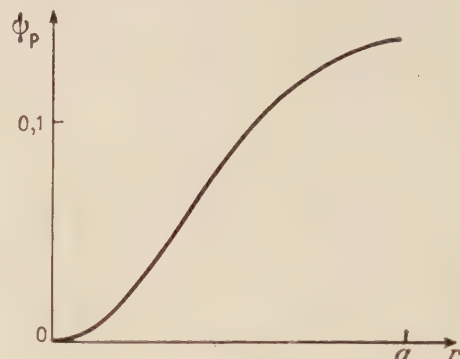


FIG. 12. — Fonction d'onde du positon dans la sphère atomique.

Schrödinger correspondante pour différentes énergies des électrons, en nous limitant aux ondes s qui, seules, ont une densité non nulle au positon. En intégrant ensuite sur les énergies des électrons jusqu'au niveau de Fermi du cuivre, nous avons trouvé un temps de vie $\tau = 0,7 \cdot 10^{-10}$ s, un peu inférieur aux valeurs expérimentales [42]. Ce résultat

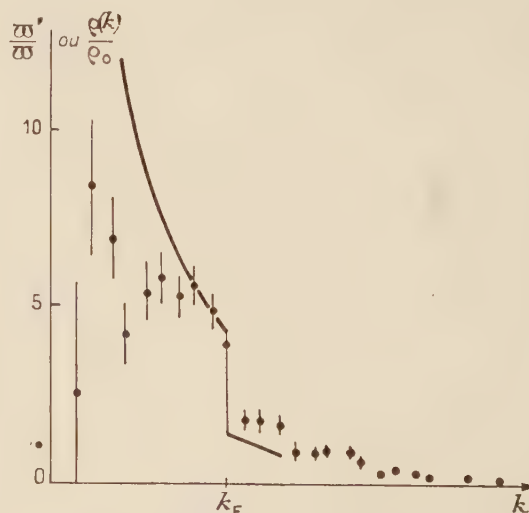


FIG. 13. — Analyse en quantité de mouvement de la densité électronique au positon. Comparaison de la courbe théorique aux points expérimentaux de Stewart [45] (ordonnée à l'origine : $\frac{\rho(0)}{\rho_0} = 130$).

tat correspond à une densité électronique au positon environ vingt-trois fois plus forte que la densité moyenne des électrons de conductibilité du cuivre, ce qui semble un peu trop grand. La figure 13 repré-

sente en fonction de k la densité électronique $\rho(k)$ au positon rapportée à celle, ρ_0 , qu'on aurait pour des électrons libres. On constate que les électrons lents du bas de la bande de conductibilité sont beaucoup plus fortement attirés que ceux du niveau de Fermi. Il se peut que notre résultat trop faible pour τ soit dû au fait que nous utilisons des électrons indépendants, alors qu'en tenant compte des corrélations de Coulomb entre les électrons, on obtiendrait une densité plus faible au positon, donnant un temps de vie plus long.

b) *Corrélations angulaires des photons émis.* — Supposant d'abord la fonction d'onde du positon uniforme, nous allons montrer que, par suite de l'effet d'écran, la répartition des annihilations suivant les quantités de mouvement n'est pas liée de façon aussi évidente qu'on pourrait le croire à celle des électrons de conductibilité dans le métal. Nous expliquerons ensuite l'origine des annihilations avec quantité de mouvement supérieure à celle des électrons du niveau de Fermi.

En raison de la présence de l'écran, lorsqu'on analyse les corrélations angulaires en dénombrant les annihilations en fonction de la quantité de mouvement, on obtient, non pas la densité réelle ω des états dans l'espace des k , mais son produit ω' par le facteur de polarisation $\rho(k)/\rho_0$; ceci suppose de plus la symétrie sphérique. La figure 13 permet de comparer $\omega'/\omega = \rho(k)/\rho_0$ calculée pour le potentiel coulombien avec écran aux valeurs que Stewart a déduites de ses résultats expérimentaux [45]. La

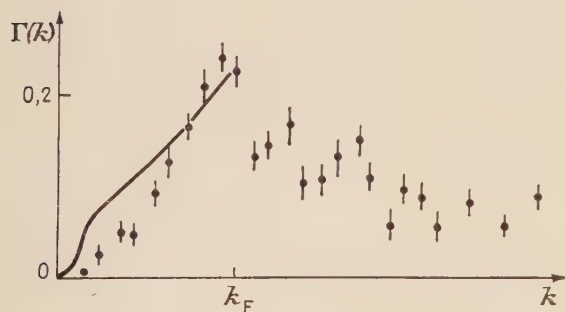


FIG. 14. — Densité apparente des états par unité de k . Comparaison aux points expérimentaux de Stewart [45].

courbe de la figure 14 représente la densité apparente des états par unité de k : $\Gamma(k) = 4\pi k^2 \omega'$ comparée aux points obtenus par Stewart en dénombrant les annihilations en fonction de k . Sur ces figures, l'échelle des ordonnées, arbitraire dans les diagrammes de Stewart, a été choisie de façon à faire coïncider les points expérimentaux et les courbes au voisinage immédiat du niveau de Fermi. L'influence de l'écran est manifeste, mais semble

exagérée par les courbes théoriques, particulièrement pour les petites valeurs de k . Il est vraisemblable que ceci soit dû au fait que nous avons négligé les corrélations de Coulomb entre électrons. Il semble que si l'on pouvait en tenir compte correctement, on obtiendrait à la fois un meilleur accord pour les courbes des figures 13 et 14 et une meilleure valeur du temps de vie. Il convient enfin de remarquer la grande incertitude des points de la figure 13 qui correspondent aux petites valeurs de k .

Nous avons aussi reporté sur ces figures les points qui correspondent aux annihilations avec quantité de mouvement supérieure à celle des électrons du niveau de Fermi. Ces annihilations sont relativement importantes dans le cuivre, comme d'ailleurs dans les autres métaux nobles et les métaux de transition ; les expériences de Stewart [45] et de Lang et de Benedetti [46] le mettent bien en évidence. Ferrell attribuait ces quantités de mouvement élevées à l'effet de zone interdite au positon autour des noyaux [36]. Notre calcul de la fonction d'onde du positon nous a permis de montrer qu'il n'en est rien : d'une part les composantes de moment non nul du développement de Fourier de la fonction d'onde ne contribuent que pour quelques centièmes à l'annihilation, d'autre part elles sont tout à fait insuffisantes pour rendre compte de l'ensemble des annihilations avec quantité de mouvement supérieure à celle des électrons du niveau de Fermi [44]. Nous avons pu conclure que ces annihilations sont dues essentiellement aux couches $3d$, assez volumineuses dans le cuivre. Ces conclusions sont en accord avec celles de Berko et Plaskett [41]. Notons que les annihilations avec les couches d ne diminuent pas beaucoup le temps de vie calculé en les négligeant [44].

D) CONCLUSION. — Nous avons montré que l'uniformité des temps de vie du positon dans les métaux s'explique par l'effet d'écran des électrons de conductibilité, sans supposer la formation de positronium.

Nous trouvons par le calcul un temps de vie un peu trop court dans le cuivre et, semble-t-il, une exagération de l'effet d'écran sur les corrélations angulaires des photons émis avec faible quantité de mouvement. Ceci doit être dû au fait que notre modèle utilise des électrons indépendants, donc néglige leurs corrélations de Coulomb.

Enfin, contrairement à ce que nous avions supposé antérieurement [42], [43], nous ne pensons pas que l'effet Auger des électrons de conductibilité sur le trou positif laissé par celui qui s'annihile, joue un grand rôle dans les corrélations angulaires. En effet, si le temps de vie fini de ce trou dans la bande de conductibilité élargit les niveaux d'énergie, il ne doit cependant pas y avoir d'élargissement important en quantité de mouvement puisque les états demeurent totalement non localisés.

3. Effet d'écran sur un muon dans un métal. —

La non conservation de la parité dans la désintégration des mésons π et μ est à l'origine d'expériences récentes ayant pour but la mesure précise des moments magnétiques des muons positifs et négatifs [47, [48] ou des atomes mu-mésosoniques [49]. La détermination du moment magnétique d'un muon se ramène à la mesure de sa précession dans un champ magnétique H . Nous examinons ci-dessous l'influence de l'écran sur le champ local subi par un muon positif dans un métal et celui qui s'exerce sur l'atome mu-mésosonique formé par le noyau qui a capturé un muon négatif. Nous allons montrer que ces corrections sont de l'ordre de grandeur de la précision actuelle des mesures. Elles pourront n'être pas négligeables dans des expériences futures.

A) CAS D'UN MUON POSITIF. — On sait qu'un muon positif émis par un pion au repos s'arrête dans les matériaux denses au bout d'un temps beaucoup plus court que son temps de vie [50]. Le muon arrêté dans le métal s'entoure d'un écran formé par les électrons de conductibilité. L'interaction de contact de son moment magnétique avec ces électrons équivaut à un accroissement local ΔH du champ magnétique, analogue à celui que la formule (31) donne pour le déplacement de Knight. Nous allons montrer, en prenant le cuivre pour exemple, que cet accroissement relatif $\Delta H/H$ est petit, de l'ordre du millièème.

D'après la formule (31), le problème est analogue à celui que nous avons traité pour le positon, du fait qu'il consiste à calculer la densité électronique sur une impureté ponctuelle de charge $+1$. Nous savons que cette impureté se maintient surtout en position interstitielle, donc que nous pouvons la représenter par un potentiel coulombien avec écran dans un gaz d'électrons libres. Il existe cependant deux différences avec le cas du positon :

1) puisque le muon est beaucoup plus lourd que l'électron (207 fois), la masse réduite du système électron-muon est à peu près la masse normale de l'électron ; autrement dit, nous pouvons considérer le muon comme un centre fixe ;

2) puisque nous cherchons le déplacement de Knight sur le muon dans le cuivre, nous n'avons à considérer que la densité au muon des électrons du niveau de Fermi.

La condition de Friedel (27) permet de déterminer par approximations successives la valeur du paramètre d'écran λ du potentiel $e^{-\lambda r}/r$ qui donne une charge d'écran unité. En résolvant numériquement l'équation de Schrödinger pour ce potentiel, avec $\lambda = 1,2$, nous avons trouvé que la densité du muon des électrons du niveau de Fermi valait environ dix fois leur densité dans le métal non perturbé. En prenant la valeur donnée par Knight [5] : $0,35 \cdot 10^{-6}$ par gramme, pour la susceptibilité paramagnétique du cuivre, nous obtenons :

$\Delta H/H = 0,26 \cdot 10^{-3}$. Ce terme est petit et comparable aux incertitudes actuelles sur la valeur du moment magnétique du muon positif [48] ⁽¹⁾.

B) CAS D'UN MUON NÉGATIF CAPTURÉ PAR UN NOYAU. — Un muon négatif est attiré par les noyaux. Ceux-ci peuvent le capturer dans un temps de l'ordre de 10^{-13} s alors que son temps de vie à l'état libre est égal à $2,1 \cdot 10^{-6}$ s [50], [52]. Le muon capturé a un temps de vie plus court, de l'ordre de 10^{-8} s dans les noyaux lourds, car il peut réagir avec les protons des noyaux. Son rayon d'orbite de Bohr autour d'un noyau de charge Z est égal

à $\frac{1}{207 Z}$ unité atomique. Avec un noyau lourd, il

devient de l'ordre du rayon nucléaire, de sorte que l'atome mu-mésosonique ainsi formé se comporte, dans le métal, comme une impureté dissoute de charge nucléaire $Z - 1$. Hughes et Telegdi [49] ont proposé d'employer le muon négatif pour obtenir des renseignements sur la structure des noyaux lourds de spin nul en étudiant les transitions Zeeman des atomes mu-mésosoniques correspondants. En dehors de la correction relativiste du moment magnétique du muon lié qui serait égale à $\frac{1}{3} \left(\frac{1}{137} \right)^2$

en valeur relative pour un noyau ponctuel, on voit que la correction de champ magnétique local à effectuer sera celle qui correspond au déplacement de Knight du soluté dans un alliage infiniment dilué formé du métal étudié et de l'élément qui le précède immédiatement dans le tableau périodique. Le point important est que le déplacement de Knight à considérer n'est ni celui du métal de numéro atomique Z pur, ni celui du métal de numéro atomique $Z - 1$ pur, mais celui d'un atome de numéro atomique $Z - 1$ dissous dans le métal de numéro atomique Z . Si, par exemple, on étudiait un isotope non magnétique du cadmium, la correction à faire serait celle du déplacement de Knight d'un atome d'argent dissous dans le cadmium. Les déplacements de Knight étant de l'ordre du centième, la correction peut n'être pas négligeable devant la variation du terme relativiste avec la structure du noyau.

4. Influence de l'écran sur les bandes d'émission ou d'absorption des rayons X dans les métaux. —

Considérons un métal A juste avant la transition radiative d'un électron de la bande de conductibilité vers un niveau profond inoccupé. Pour les électrons de conductibilité, l'atome A porteur du trou positif dans une couche interne joue le rôle d'une impureté de substitution dissoute portant

⁽¹⁾ La masse effective des électrons de conductibilité, déduite des mesures de chaleur spécifique à basse température, est voisine de 1,4 dans le cuivre [57]. En prenant cette valeur au lieu de la masse normale pour les électrons, nous avons trouvé $\lambda = 1,4$ et $\Delta H/H = 0,4 \cdot 10^{-3}$.

une charge positive de plus que les atomes A normaux. Les couches électroniques profondes étant très localisées, la masse effective du trou dans le réseau est très grande, et les électrons de conductibilité, beaucoup plus mobiles, peuvent faire écran à cette charge positive supplémentaire [53], [54]. Un phénomène analogue se présente dans l'état final à la suite d'une absorption X.

Dans l'approximation des bandes, l'intensité du rayonnement émis doit être proportionnel au produit de la densité des états dans la bande de conductibilité par la probabilité de transition entre ces états et le niveau interne inoccupé. Le changement de caractère de symétrie des fonctions d'onde à travers la bande de conductibilité a déjà pour conséquence que la bande d'émission X ne représente pas fidèlement la densité des états dans la bande de conductibilité. D'autre par, les niveaux d'énergie de cette dernière sont élargis par effet Auger [55], [56]. Enfin, la formation par les électrons de conductibilité d'un écran autour du trou positif est une autre cause de déformation de la bande. C'est l'effet d'écran que nous allons étudier dans ce qui suit. Nous allons montrer qu'il est peu important en absorption, et qu'en émission il est masqué par l'élargissement des niveaux par effet Auger.

A) SPECTRE D'ÉMISSION. — Nous développons la discussion sur un exemple : celui de la bande d'émission L du sodium métallique. En fait, ce cas a déjà été examiné par Landsberg [55] qui a calculé l'effet Auger des électrons de conductibilité. Pour estimer l'effet d'écran, Landsberg a utilisé un potentiel perturbateur en puits carré dont il a ajusté le rayon et la profondeur de façon empirique, sans satisfaire à la condition d'écran. Enfin, il n'a pas traité de façon correcte l'action combinée de ces deux effets, c'est pourquoi nous reprenons cette étude.

Juste avant la transition, l'atome de sodium porteur du trou positif dans sa couche $2p$ est approximativement assimilable, en ce qui concerne les électrons de conductibilité, à un atome de magnésium dissous, à ceci près qu'il n'y a pas d'effet de taille. Conformément à l'étude des impuretés de substitution que nous avons faite dans la première partie de ce texte, nous représentons la perturbation correspondante par un potentiel en puits carré de rayon a égal au rayon atomique du sodium (3,97 U. A.) et de profondeur $\frac{1}{2} k_0^2$ telle qu'il attire juste la charge nécessaire pour former l'écran du trou positif. Le rayon de la sphère de Fermi du sodium étant tel que $k_F a = 1,92$, on déduit la valeur de k_0 des courbes de Faget et Friedel [57] : $k_0 a = 1,89$.

Soit Ψ_f la fonction d'onde finale de l'électron qui fait la transition de la bande $3s$ au niveau $2p$;

écrivons sa fonction d'onde dans l'état initial sous la forme :

$$\Psi_k = u \psi_k$$

où u est la fonction de bas de bande que nous avons introduite au paragraphe 5 de la première partie pour l'étude des impuretés de substitution, et ψ_k une fonction d'onde d'électron libre d'énergie

$\frac{1}{2} k^2$ diffusé par le puits de potentiel que nous venons de définir. L'élément de matrice correspondant à l'émission d'un photon polarisé suivant la direction des x s'écrit [58] :

$$M = C \int \Psi_f^* \frac{\partial}{\partial x} (u \psi_k) dv$$

où le coefficient C varie très peu avec l'énergie de l'électron dans la bande. La fonction u étant de type s , il faut qu'il en soit de même de ψ_k pour que l'élément de matrice M ne soit pas nul. D'autre part, la fonction d'onde d'électron interne Ψ_f est presque toute localisée à l'intérieur d'une sphère de rayon égal à une unité atomique [59], donc dans une région où la fonction ψ_k de caractère s est pratiquement constante. Dans ces conditions, nous pouvons écrire :

$$M = C \psi_k(0) \int \Psi_f^* \frac{\partial u}{\partial x} dv.$$

En assimilant à des électrons libres les électrons de conductibilité du sodium non perturbé, la probabilité de transition d'un électron d'énergie comprise dans l'intervalle $E, E + dE$ vaut :

$$P dE = \frac{\sqrt{2E}}{\pi^2} U \zeta(E) dE. \quad (49)$$

Dans cette formule,

$$U = \left| C \int \Psi_f^* \frac{\partial u}{\partial x} dv \right|^2$$

est supposé constant dans toute la bande, tandis que $\zeta(E)$ est le facteur de renforcement de la densité électronique au noyau dû à la formation de l'écran. Pour le potentiel en puits carré qui représente la perturbation, l'égalité (17) donne :

$$\zeta(E) = \frac{1}{1 - \left(\frac{k_0 a}{k' a}\right)^2 \sin^2 k' a} \quad \text{où } k'^2 = k_0^2 + k^2.$$

La figure 15 représente ζ en fonction de k pour le puits de potentiel correspondant au trou positif. Si l'effet Auger n'élargissait pas les niveaux d'énergie de la bande de conductibilité, la probabilité P donnée par la formule (49) mesurerait l'intensité de la bande d'émission en fonction de l'énergie du rayonnement X émis. Dans l'état final, la probabilité de trouver le trou positif dans l'intervalle d'énergie $E, E + dE$ par suite de l'élargissement du niveau d'énergie E_1 est [34], [55] :

$$\frac{1}{2\pi} \frac{\Delta(E_1) dE_1}{(E - E_1)^2 + \left(\frac{\Delta(E_1)}{2}\right)^2}.$$

Landsberg a calculé la demi-largeur du niveau E_1 en décrivant les interactions électron-électron par un potentiel de la forme $\frac{1}{r} e^{-\lambda r}$. En utilisant les unités atomiques, son résultat s'écrit [55] :

$$\Delta(E_1) = 0,16 \left\{ \left(\frac{k_1}{\lambda} - \frac{3\lambda}{4k_1} \right) \arctg \left[\frac{2k_1(k_F^2 - k_1^2)}{\lambda(k_F^2 + 3k_1^2 + \lambda^2)} \right] + \frac{k_F^2 - k_1^2}{2\lambda^2} \left[\frac{k_F^2 - k_1^2}{2k_1\lambda} \arctg \left(\frac{2k_1\lambda}{k_F^2 - k_1^2 + \lambda^2} \right) - 1 + \log \frac{(k_F^2 - k_1^2)^2 + 2\lambda^2(k_F^2 + k_1^2) + \lambda^4}{4\lambda^2 k_1^2 + \lambda^4} \right] \right\}$$

avec $k_1^2 = 2E_1$.

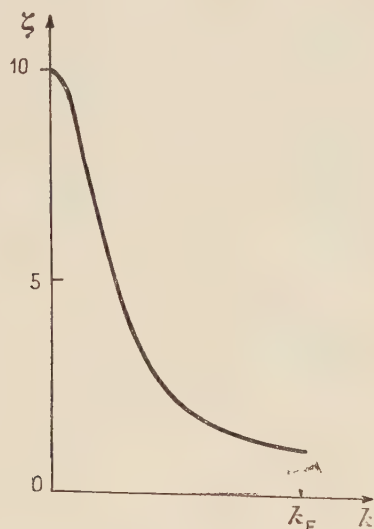


Fig. 15. — Effet d'écran sur le trou positif dans le sodium.

Compte tenu de cet élargissement et de l'effet d'écran, nous obtenons pour intensité de la bande d'émission en fonction de l'énergie :

$$I(E) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{E_F} \frac{P(E_1) \Delta(E_1) dE_1}{(E - E_1)^2 + \left(\frac{\Delta(E_1)}{2}\right)^2} \quad (50)$$

où P est donné par la formule (49).

La figure 16 permet de comparer la courbe expérimentale de Skinner au résultat de notre calcul de l'expression (50). L'échelle des ordonnées n'étant pas définie, nous l'avons choisie de façon que les deux courbes coïncident au voisinage de la discontinuité. Nous avons conservé la valeur de Landsberg pour le paramètre λ car on trouve, à peu près, la même à partir des courbes de Friedel [2] avec la masse réduite 1/2 pour les chocs entre électrons. L'accord entre ces courbes n'est pas très bon, ce qui est normal, car notre schéma est assez grossier ; mais, si on revient à la figure 15, on constate que l'effet d'écran est totalement masqué par l'effet Auger. Celui-ci est responsable de la queue de la

courbe expérimentale vers les basses énergies et, d'autre part, c'est uniquement grâce à lui qu'on peut rapprocher la forme de la bande observée de l'allure parabolique qui correspondrait théori-

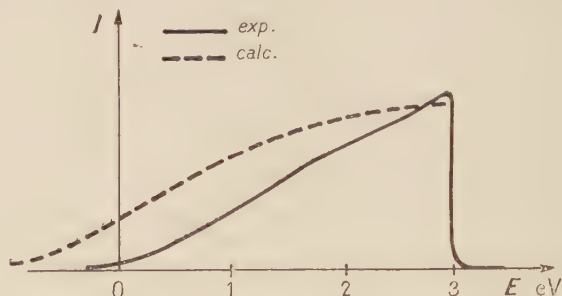


Fig. 16. — Comparaison de la bande d'émission L du sodium observée par Skinner [60] et de l'intensité calculée suivant l'équation (50). (L'échelle des ordonnées est arbitraire.)

quement à une bande de conductibilité non perturbée. Ici comme avec l'annihilation du positon, ce qu'on observe en fait n'est pas lié directement à la structure de la bande du métal pur ⁽¹⁾.

B) SPECTRE D'ABSORPTION. — Le calcul du paragraphe 4 de la première partie nous indique que la fonction ζ est voisine de l'unité au-dessus du niveau de Fermi. On le voit sur la figure 5. Par conséquent, l'effet d'écran est peu important en absorption ; c'est seulement l'effet Auger qui déforme la structure de la bande et nous n'avons rien à ajouter au calcul de Lee-Whiting [56].

5. Conclusion. — L'étude de l'effet d'écran sur les centres perturbateurs nous a conduits aux résultats suivants :

1° l'annihilation du positon dans un métal est déterminée essentiellement par la densité de l'écran au positon ; c'est ce qui explique que les temps de vie soient à peu près les mêmes dans tous les métaux ;

2° les effets combinés de l'écran et des corrélations de Coulomb entre électrons peuvent conduire, lorsqu'on analyse les corrélations angulaires des rayons γ , à des courbes qui évoquent des bandes de conductibilité paraboliques ; le rôle important de ces effets permet difficilement de remonter à la structure réelle des bandes ;

3° de même, si les bandes d'émission X des métaux prennent des formes paraboliques plus ou moins déformées, c'est autant en raison de l'importance de l'effet d'écran autour du trou positif

⁽¹⁾ Le puits de potentiel que nous utilisons possède un état s lié car $k_0 a = 1,89 > \pi/2$. Cet état ne peut pas donner de raie satellite car il disparaît sans laisser de trou ou, si l'on veut, ce trou apparaît seulement au niveau de Fermi [54]. Dans la mesure où il possède une existence réelle, il pourrait donc expliquer le léger pic qu'on observe sur la courbe de Skinner juste avant la discontinuité.

initial et de l'effet Auger sur le trou positif final que de la structure réelle des bandes de conductibilité. Par contre, l'écran ne joue plus un rôle important en absorption, c'est-à-dire quand on étudie la partie vide des bandes de conductibilité.

ANNEXE I

Sur l'approximation des électrons libres

Nous discutons ici l'approximation qui consiste à négliger les termes en $\Delta u, \Delta \psi$ dans les équations d'onde (20) et (25).

Considérons d'abord le cas d'un métal pur, et analysons les fonctions d'onde en composantes sphériques autour d'un noyau. Si on néglige le terme $\nabla u_A \cdot \nabla \psi_k$ dans l'équation (20) les parties radiales des composantes sphériques de ψ_k sont simplement les fonctions de Bessel sphérique $j_l(kr)$.

Introduisons maintenant le terme $-2 \frac{\nabla u_A \cdot \nabla \psi_k}{u_A}$

en le considérant comme une perturbation. La fonction u_A ayant la symétrie à l'intérieur d'une sphère atomique, le terme perturbateur n'a d'éléments de matrice qu'entre les composantes sphériques de même l , dans la première sphère atomique. Si on néglige les petites contributions des sphères plus éloignées, il a donc simplement pour effet d'introduire un déphasage η_l dans ces composantes.

Dans l'approximation de Born, on a [9] :

$$\eta'_l = 2k \int_0^a j_l(kr) \frac{\partial u_A}{u_A} \frac{\partial j_l(kr)}{\partial r} r^2 dr$$

$$\eta_l = k \int_0^a \frac{1}{u_A} \frac{\partial u_A}{\partial r} \frac{\partial [j_l^2(kr)]}{\partial r} r^2 dr$$

a étant le rayon de la sphère atomique.

Les développements limités :

$$j_0(kr) \simeq 1 - \frac{(kr)^2}{6} \quad j_l(kr) \simeq \frac{(kr)^l}{1.3 \dots (2l+1)}$$

pour les petites valeurs de r montrent que les termes importants sont les déphasages η'_0 et η'_1 . Jusqu'aux valeurs de r de l'ordre d'une unité atomique où ces développements sont assez bons, ils fournissent aux déphasages η'_0 et η'_1 respectivement les contributions :

$$-\frac{2}{3} k_F^2 \int \frac{1}{u_A} \frac{\partial u_A}{\partial r} r^3 dr \quad \text{et} \quad \frac{2}{9} k_F^2 \int \frac{1}{u_A} \frac{\partial u_A}{\partial r} r^3 dr$$

au niveau de Fermi. Comme la fonction u_A varie relativement peu dans le reste de la sphère atomique, on voit que le déphasage η'_1 doit être de l'ordre du tiers du déphasage η'_0 et de signe contraire. Ceci est important quand on passe au cas d'un atome dissous, car dans ces conditions la règle

de Friedel (27) demeure approximativement valable. Le fait que le déphasage η'_0 soit négatif et η'_1 positif indique que l'on renforce le caractère p des fonctions d'onde quand on passe du bas de la bande au niveau de Fermi, puisque ces déphasages croissent en valeur absolue avec k . Nous avons estimé l'ordre de grandeur du déphasage η'_0 pour le cuivre en utilisant la fonction d'onde de bas de bande calculée par Fuchs [12]. Par intégration numérique, nous avons trouvé :

$$\eta'_0 \simeq -0,55$$

au niveau de Fermi du cuivre. Dans le cas d'un atome dissous, on trouve facilement que les déphasages correctifs sont donnés par :

$$\eta'_l = A_l^2 k \int_0^a \frac{1}{u_B} \frac{\partial u_B}{\partial r} \frac{\partial [j_l^2(k'r)]}{\partial r} r^2 dr$$

si la composante sphérique qui se comporte à l'infini comme $\sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l \right)$ est égale à :

$A_l j_l(k'r)$ à l'intérieur du puits de potentiel qui représente l'atome dissous. En utilisant une fonction u_B de bas de bande du zinc calculée par M. J. Friedel, nous avons trouvé pour un atome de zinc dissous dans le cuivre :

$$\eta'_0 \simeq -0,7.$$

On trouve d'ailleurs un résultat du même ordre en prenant pour u_B la fonction de bas de bande du cuivre.

Quand on passe du métal pur à l'alliage, les termes correctifs à considérer sont les coefficients $\eta'_l - \eta_l$. On voit que cette correction revient à diminuer le déphasage η_0 calculé en représentant l'atome de zinc dissous par un potentiel en puits carré et en traitant les électrons de conductibilité du cuivre comme des électrons libres. Les déphasages que Blatt a calculés pour ce système sont d'ailleurs pratiquement égaux à ceux qu'il obtient pour un atome de cadmium [13]. On voit que la prise en considération des termes en $\nabla u \cdot \nabla \psi$ aurait pour effet de diminuer légèrement le déphasage η_0 du tableau I pour renforcer le déphasage η_1 , ce qui, d'après la formule (43), conduirait à une valeur théorique du déplacement de Knight de l'alliage en meilleur accord avec l'expérience.

ANNEXE II

Effets de la dilatation de la matrice sur le déplacement de Knight

Lorsque les atomes A et B ont des volumes atomiques différents, nous prenons pour rayon a de l'atome B dissous le rayon d'équilibre calculé selon l'élasticité classique, en considérant les métaux

comme des milieux continus et isotropes. Ce rayon est donné par [61] :

$$\frac{a - r_A}{r_B - a} = \frac{(1 + \sigma_A) \kappa_A r_A}{2(1 - 2\sigma_A) \kappa_B r_B} \quad (51)$$

en désignant par σ_A le coefficient de Poisson du métal A, tandis que κ_A et κ_B sont les coefficients de compressibilité respectifs des métaux A et B purs, r_A et r_B leurs rayons atomiques.

2. INFLUENCE DE LA DILATATION DE LA MATRICE SUR LE DÉPLACEMENT DE KNIGHT. — Quand la concentration c des atomes B dissous n'est plus nulle, la matrice se dilate si $r_B > r_A$. Dans l'approximation de l'élasticité classique, la dilatation par unité de volume est égale, aux concentrations faibles, à [62] :

$$\Theta = \frac{3\kappa_A(r_B - a)c}{\kappa_B a}. \quad (52)$$

Nous nous proposons de montrer que cet effet est incapable d'expliquer les variations observées du déplacement de Knight de la matrice en fonction de c .

D'après la formule (31), le déplacement de Knight est égal au produit de la susceptibilité paramagnétique des électrons de conductibilité par la densité moyenne aux noyaux A des électrons du niveau de Fermi. Si ces électrons se comportent comme des électrons libres, il en résulte que le déplacement de Knight de la matrice devrait varier comme la densité par unité de volume et d'énergie des états du niveau de Fermi :

$$g = \frac{k_F}{\pi^2}$$

qui est proportionnelle à χ . Puisque k_F est inversement proportionnelle à r_A , on aurait finalement

$$\frac{1}{K} \frac{dK}{dc} = -\frac{1}{r_A} \frac{dr_A}{dc} = -\frac{1}{3} \frac{d\Theta}{dc} = -\frac{\kappa_A(r_B - a)}{\kappa_B a}. \quad (53)$$

Pour un calcul approximatif, on peut prendre r_B/r_A égal à l'unité au second membre de la relation (51). Dans ces conditions, l'égalité (53) se met sous la forme :

$$\frac{1}{K} \frac{dK}{dc} = \frac{r_A - r_B}{a} \cdot \frac{1}{\frac{1 + \sigma_A}{2(1 - 2\sigma_A)} + \frac{\kappa_B}{\kappa_A}}$$

Appliquons ceci aux alliages Ag Cd, Ag In, Ag Sn, Ag Sb. Avec $r_A = 3$, $v_A = 0,37$ et $\kappa_B/\kappa_A \simeq 2$, a est toujours un peu supérieur à 3 puisque les atomes dissous sont plus gros que les atomes d'argent qu'il remplace, et on obtient :

$$\frac{1}{K} \frac{dK}{dc} \simeq -\frac{r_B - 3}{15}. \quad (54)$$

Les valeurs des rayons r_B : 3,27 pour Cd, 3,48 pour In, 3,52 pour Sn et 3,62 pour Sb montrent

que les résultats prédits par la formule (54) sont de 20 à 30 fois plus petits que les valeurs expérimentales.

ANNEXE III

Élargissement dipolaire et par échange indirect de la résonance de l'argent dans AgCd

Nous allons évaluer l'ordre de grandeur des termes correctifs dans le cas particulier de l'alliage Ag Cd et montrer qu'ils sont petits. Avec $h_0 \simeq 0,3$ gauss et un champ H de 10 000 gauss, la formule (46) donne approximativement :

$$h_1 \simeq 0,3 \sqrt{1 + 90c}.$$

La contribution au second moment de la raie d'absorption due à l'interaction dipolaire dans une poudre cristalline est donnée en gauss par [69], [16] :

$$h_d^2 = \frac{3}{5} \frac{I + 1}{I} \mu^2 \sum_j R_j^{-6} + \frac{4}{15} \sum_i \frac{I_i + 1}{I_i} \mu_i^2 R_i^{-6}.$$

Les distances R_j et R_i sont comptées ici à partir d'un noyau d'argent pris pour origine. La somme sur j est étendue à tous les noyaux d'argent, celle sur i à tous les noyaux magnétiques de cadmium (soit environ 25 %). Les spins I de l'argent et I_i du cadmium sont égaux à $1/2$. Pour simplifier, on peut supposer ici que le cadmium n'a qu'un seul isotope magnétique entrant pour 25 % dans la composition du cadmium naturel. Le moment magnétique nucléaire μ_i d'un cadmium valant sensiblement cinq fois celui, μ , d'un noyau d'argent [63], on a, à la concentration c :

$$h_d^2(c) \simeq h_d^2(0) [1 + 2c].$$

Comme l'interaction dipolaire n'intervient environ que pour la moitié de la largeur de raie h_0 de l'argent pur [64], on voit, en se reportant à la formule (46), que l'élargissement dipolaire dû à la substitution du cadmium est relativement petit.

Nous allons montrer qu'il en est de même du terme de superéchange. On sait que l'interaction de contact entre les noyaux et les électrons de conductibilité d'un métal A a pour effet de créer un couplage indirect entre les moments magnétiques des noyaux. La forme magnétique de cette interaction est celle d'une interaction d'échange [64], [65] :

$$\mathcal{H} = \sum_j \sum_{j'} A_{jj'} \mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_{j'}.$$

Dans cette formule, $\mathbf{I}_j$ et $\mathbf{I}_{j'}$ sont les spins des noyaux occupant les nœuds j et j' du réseau ; $A_{jj'}$ exprime la force du couplage :

$$A_{jj'} = \frac{8k^4 v_A^2 m^* \xi_j v_a(j) \xi_{j'} v_a(j')}{\pi(2I_j + 1)(2I_{j'} + 1)(2kR_{jj'})^2} j_1(2kR_{jj'})$$

où v_A est le volume atomique du métal A, k le rayon de la sphère de Fermi, m^* la masse effective des électrons de conductibilité, $R_{jj'}$ la distance des

noyaux j et j' , v_a l'énergie d'interaction hyperfine entre le noyau et un électron de valence dans l'atome A libre, ξ le facteur de Knight [5] mesurant le rapport des densités électroniques aux noyaux dans le métal et dans l'atome A libre ; enfin, j_1 est la fonction de Bessel sphérique du premier ordre.

D'après la théorie de Van Vleck [66], cette interaction ne provoque un élargissement de la résonance dans un métal pur que si les noyaux j et j' sont des isotopes différents. Si l'atome j est un atome d'argent déterminé les atomes j' à considérer dans l'alliage Ag Cd seront les isotopes de moment magnétique différent et les atomes de cadmium porteurs d'un moment magnétique. D'autre part, selon les observations de Knight [5], le facteur ξ est à peu près le même dans un alliage pour le soluté que pour la matrice. En ne considérant que les interactions entre plus proches voisins d'un atome j donné, les constantes de couplage A' avec les isotopes d'argent différents et A'' avec les noyaux de cadmium sont donc directement

proportionnelles aux produits correspondants des constantes d'interaction hyperfine.

Soit $h_s^2(0)$ la contribution de l'interaction d'échange indirect au second moment de la raie de résonance de l'argent pur. Arrondissons à 50 % la proportion de chacun des isotopes ^{107}Ag et ^{109}Ag dans l'argent et réduisons à un seul les isotopes magnétiques qui entrent pour environ 25 % dans le cadmium naturel. Dans ces conditions, en étendant le calcul de Rudermann et Kittel à cet alliage, on trouve facile pour valeur du second moment d'un isotope d'argent quand la concentration de l'alliage est c :

$$h_s^2(c) \simeq h_s^2(0) \left[1 + \left(\frac{A'^2}{2A^2} - 1 \right) c \right].$$

Comme le rapport des constantes d'interaction hyperfine de l'argent et du cadmium [5], élevé au carré, est voisin de 2, on voit que la substitution du cadmium n'entraîne pas d'élargissement important par superéchange.

Manuscrit reçu le 17 avril 1959.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] MOTT (N. F.) et JONES (H.), *Metals and Alloys*, Oxford, 1936.
- [2] FRIEDEL (J.), *Adv. in Physics*, 1954, **3**, 446.
- [3] FRIEDEL (J.), *Nuovo Cimento*, 1958, **7**, 287.
- [4] KITTEL (C.), *Introduction to Solid State Physics*, New York, 1956.
- [5] KNIGHT (W. D.), *Solid State Physics*, 1956, **2**, 93.
- [6] DE BENEDETTI (S.) et RICHING (H. J.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 377.
- [7] BELL (R. E.) et GRAHAM (R. L.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 644.
- [8] VON LAÜE (M.), *Ann. der Physik*, 1914, **44**, 1197.
- [9] SCHIFF (L. I.), *Quantum Mechanics*, New York, 1955.
- [10] JAHNKE (E.) et EMDE (F.), *Tables of Functions*, New York, 1945.
- [11] MOTT (N. F.) et MASSEY (H. S. W.), *Atomic Collisions*, Oxford, 1949.
- [12] FUCHS (K.), *Proc. Roy. Soc.*, London, 1935, A **151**, 585.
- [13] BLATT (F. J.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 285.
- [14] ROWLAND (T. J.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **7**, 95.
- [15] TOWNES (G. H.), HERRING (C.) et KNIGHT (W. D.), *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 852.
- [16] BLOEMBERGEN (N.) et ROWLAND (T. J.), *Acta Metallurgica*, 1953, **1**, 731.
- [17] BLOEMBERGEN (N.), *Bristol Conference*, 1954.
- [18] FRIEDEL (J.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 444.
- [19] DRAIN (L. E.), *Phil. Mag.*, 1959, **4**, 484.
- [20] ROWLAND (T. J.), *Communication privée*, 1958.
- [21] BLOEMBERGEN (N.), *Communication privée*, 1958 et RIMAI (L.), *Thèse*, Harvard University, à paraître.
- [22] ORIANI (R. A.) et WEBB (M. B.), *Acta Metallurgica*, 1959, **7**, 63.
- [23] COHEN (M. H.) et HEINE (V.), *Adv. in Physics*, 1958, **7**, 395.
- [24] BLANDIN (A.), DANIEL (E.) et FRIEDEL (J.), *Phil. Mag.*, 1959, **4**, 180.
- [25] BLANDIN (A.) et DANIEL (E.), *J. Phys. Chem. Solids.*, à paraître, 1959.
- [26] SUGAWARA (R.), *Communication privée*, 1958.
- [27] CORAK (S.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1699.
- [28] HUANG (K.), *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60**, 161.
- [29] ROTH (L.), *Thèse*, Harvard University, 1957.
- [30] GINGRICH (N. S.) et HENDERSON (R. E.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1117.
- [31] VANSTONE (E.), *Trans. Faraday Soc.*, 1911, **7**, 42.
- [32] PINES (D.), *Solid State Physics*, 1955, **1**, 367.
- [33] DANIEL (E.), *J. Phys. Chem. Solids*, à paraître, 1959.
- [34] HEITLER (W.), *Quantum Theory of Radiation*, Oxford, 1954.
- [35] BERKO (S.) et HEREFORD (F. L.), *Rev. Mod. Physics*, 1956, **28**, 299.
- [36] FERRELL (R. A.), *Rev. Mod. Physics*, 1956, **28**, 308.
- [37] MINTON (G. E.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 758.
- [38] GERHOLM (T. R.), *Ark. Fys.*, 1956, **10**, 523.
- [39] LEE-WHITING (G. E.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1557.
- [40] BÉG (M. A. B.) et STEHLE (P.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1958, Ser. II, **3**, 228.
- [41] BERKO (S.) et PLASKETT (J. S.) (Rapport NONR 474-07, NR 017-619, University of Virginia, 1958).
- [42] DANIEL (E.) et FRIEDEL (J.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **4**, 111.
- [43] DANIEL (E.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 691.
- [44] DANIEL (E.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **6**, 205.
- [45] STEWART (A. T.), *Canad. J. Phys.*, 1957, **35**, 168.
- [46] LANG (G.) et DE BENEDETTI (S.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 914.
- [47] GARWIN (R. L.), LEDERMAN (L. M.) et WEINRICH (M.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1415.
- [48] LUNDY (R. A.), SENS (J. C.), SWANSON (R. A.), TELEGDI (V. L.) et YOYANOVITCH (D. D.), *Phys. Rev.*, Letters, 1958, **1**, 38.
- [49] HUGHES (V. W.) et TELEGDI (V. L.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1958, Ser. II, **3**, 229.
- [50] FERMI (E.), *Nuclear Physics*, Chicago, 1950.
- [51] RAYNE (J.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1428.
- [52] FERMI (E.), *Elementary particles*, Oxford, 1951.
- [53] FRIEDEL (J.), *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 153.
- [54] FRIEDEL (J.), *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 1115.
- [55] LANDSBERG (P. T.), *Proc. Phys. Soc.*, 1949, A **62**, 806.
- [56] LEE-WHITING (G. E.), *Proc. Roy. Soc.*, London, 1952, A **212**, 362.
- [57] DE FAGET DE CASTELJAU (P.) et FRIEDEL (J.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 27.
- [58] MOTT (N. F.) et SNEDDON (I. N.), *Wave Mechanics*, Oxford, 1948.
- [59] HARTREE (D. R.) et HARTREE (W.), *Proc. Roy. Soc.*, 1948, A **193**, 299.
- [60] SKINNER (H. W. B.), *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, 1940, **239** A, 95.
- [61] LOVE (A. E. H.), *Theory of Elasticity*, New York, 1927,

- [62] FRIEDEL (J.), *Phil. Mag.*, 1955, **46**, 514. [65] BLOEMBERGEN (N.) et ROWLAND (T. J.), *Phys. Rev.*,
[63] PAKE (G. E.), *Solid State Physics*, 1956, **2**, 1. 1955, **97**, 1679.
[64] RUDERMANN (M. A.) et KITTEL (C.), *Phys. Rev.*, 1954, [66] VAN VLECK (J. H.), *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1168,
96, 99.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

“ Théorie des excitons ”

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13 Avril 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

